

Anna Vainikka

Tiheyden määrittäminen polyolefiineista FTIR-menetelmällä, menetelmän kehitys

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko (AMK)
Laboratorioalan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
4.12.2013

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Anna Vainikka Tiheyden määrittäminen polyolefiineista FTIR-menetelmällä, menetelmän kehitys 48 sivua + 31 liitettä 4.12.2013
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaajat	Laboratorioinsinööri Miika Kuivikko Laboratorioinsinööri Heikki Virtanen
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n polyolefiinipuolen laadunvalvontalaboratorion päiväryhmässä.</p> <p>Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä polyolefiinien tiheyden määrittämiseen infrapunaspektrometrisesti. Yrityksessä on käytössä menetelmä tiheyden määrittämiseen vaakamenetelmällä. Infrapunamenetelmä olisi toimiessaan nopeampi ja helpompi kuin vaakamenetelmä ja soveltuisi siten paremmin vuorolaboratorion käyttöön.</p> <p>Menetelmän kehitykseen kuului mittaukseen vaikuttavien tekijöiden selvittäminen. Tällaisia olivat esikäsittelymenetelmät, integroitavien piikkien valinta ja integrointiparametrit sekä erilaisten polyolefiinituotteiden soveltuvuus menetelmälle. Mittaukseen vaikuttavien tekijöiden ja mittauksen optimiolosuhteiden selvittämisen jälkeen valmistettiin infrapunaspektrometrille kalibrointisuorat käyttäen vertailuun vaakatiheysmenetelmällä saatuja tuloksia. Saatua kalibrointisuoria testattiin käyttöön useilla polyeteeni- ja polypropeenituotteilla. Näiden mittausten avulla arvioitiin ovatko tulokset luotettavia vertaamalla tuloksia vaakatiheysmenetelmällä saatuihin.</p> <p>Polyeteenituotteilla FTIR-menetelmällä saatiin tarkkoja ja toistettavia tuloksia verrattuna vaakatiheysmenetelmään. Polypropeenin osalta menetelmä vaatii vielä kehitystä, mittausten tarkkuus ja toistettavuus eivät olleet riittävän hyviä.</p>	
Avainsanat	infrapunaspektrometria, polyeteeni, polypropeeni, tiheys

Author Title	Anna Vainikka Determination of Density in Polyolefins by Infra-red Spectrometer.
Number of Pages Date	48 pages + 31 appendices 4 December 2013
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Miika Kuivikko, laboratory engineer Heikki Virtanen, laboratory engineer
<p>This thesis was made at the Borealis Polymers polyolefins quality control laboratory.</p> <p>The target of the study was to develop a method to determine the density of polyolefins by infra-red spectrometer instead of the balance method the company is using currently. The infra-red spectrometer method would be faster and easier to utilize than the currently used balance method.</p> <p>Finding out the factors that influence measurement was one part of the development of the method. The factors included preparation methods, peaks integration, integration parameters and also finding out whether this method works for polyolefin products. The calibration curves to infra-red spectrometer were manufactured after the optimum conditions and different affecting factors were found. The calibration curves were tested to be used with several polyethylene and polypropylene products.</p> <p>The results indicated that the method would need more development for polypropylene. Its accuracy and repeatability were sufficient. However, the polyethylene FTIR-method results were accurate and reproducible.</p>	
Keywords	infrared spectrometry, polyethylene, polypropylene, density

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	1
2.1	Polymeerimateriaalit	1
2.1.1	Polyolefiinit	2
2.1.2	Polyeteeni	2
2.1.3	Polypropeeni	3
2.1.4	Polymeerien lisäaineet	4
2.2	Tiheyden määrittäminen	4
2.2.1	Polyolefiinien tiheyden määrittäminen vaakamenetelmällä	4
2.2.2	Polyolefiinien tiheyden määrittäminen FTIR-menetelmällä	6
2.2.3	Polyolefiinien tiheyden määrittäminen kolonnimenetelmällä	7
2.3	Infrapunaspektrometria	7
3	Menetelmän kehitys	8
3.1	Käytetyt laitteistot ja kemikaalit	9
3.2	Työhön liittyvät turvallisuusnäkökulmat	10
3.3	Näytteiden esikäsittely	10
3.4	Näytteiden vakiointi	11
3.5	Tuotteiden jakaminen polymeroitumistavan sekä lisäaineiden mukaan	12
3.6	Infrapunaspektri ja piikkien integrointi	12
4	Menetelmän kehitys käytännössä polypropeenituotteilla	14
4.1	Polypropeenin blokkipolymeerituotteiden mittaukset	15
4.1.1	Blokkipolymeerituotteet erilaisen vakiointiajan mukaan	15
4.1.2	Blokkipolymeerituotteet erilaisen prässäyksen mukaan	17
4.1.3	Piikkien integrointi ja refenssihiikki	18
4.2	Polypropeenin randompolymeerituotteiden mittaukset	19
4.2.1	Randompolymeerituotteet, 1. polymeeri	19
4.2.2	Randompolymeerituotteet, 2. polymeeri	21
4.3	Polypropeenin homopolymeerituotteiden mittaukset	21
4.4	Polypropeenituotteiden menetelmän kehityksen lopputulos	22
5	Menetelmän toimivuuden tutkiminen polypropeenilla	22

5.1	Toimivuuden tutkiminen kolmannen asteen kalibrintisuoralla	23
5.1.1	Toimivuuden tutkiminen, A-tuote	23
5.1.2	Toimivuuden tutkiminen, B-tuote	24
5.1.3	Toimivuuden tutkiminen, C-tuote	25
5.1.4	Toimivuuden tutkiminen, D-tuote	26
5.1.5	Toimivuuden tutkiminen, E-tuote	27
5.2	Toimivuuden tutkiminen lineaarisella kalibrintisuoralla	28
5.3	Polypropeenitulosten tarkastelua	29
6	Menetelmän kehitys käytännössä polyeteenituotteilla	31
6.1	Polyeteenituotteet mitattuna erilaisilla vakiointiajoilla	33
6.2	Polyeteenituotteet referenssiä muuttamalla	35
6.3	Polyeteenituotteiden menetelmän kehityksen lopputulos	36
7	Menetelmän toimivuuden tutkiminen polyeteenillä	36
7.1	Menetelmän toimivuus tuotteella polyeteeni 1	37
7.2	Menetelmän toimivuus tuotteella polyeteeni 2	38
7.3	Menetelmän toimivuus tuotteella polyeteeni 3	42
7.4	Polyeteenitulosten tarkastelua	44
8	Yhteenveto	46
	Lähteet	48
	Liitteet	

Liite 1. Bruker Quantitative-ohjelman integrointitavat

Liite 2. Polypropeenin blokkipolymeerituotteiden lineaariset kalibrintisuorat vakiointiajoilla 0, 1 ja 40–96 h

Liite 3. Randompolymeerituotteiden kalibrintisuorat vakiointiajoilla 1 h ja 40 h

Liite 4. Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeerituotteella, A-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

Liite 5. Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeerituotteella, B-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

Liite 6. Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeerituotteella, C-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

Liite 7. Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeerituotteella, D-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

Liite 8. Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymerituotteella, E-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

Liite 9. Polyeteenituotteiden kalibroitaisuorat erilaisilla integrointitavoilla vakiointiaikana 1 h

Liite 10. Polyeteenituotteiden kalibroitaisuorat erilaisilla integrointitavoilla vakiointiaikana 16 h

Liite 11. Polyeteenituotteiden lineaarinen kalibroitaisuora integrointitapana, kuvan 28 mukainen integrointi

Liite 12. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 1, toinen erä

Liite 13. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 1, kolmas erä

Liite 14. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, toinen erä

Liite 15. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kolmas erä

Liite 16. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, neljäs erä

Liite 17. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, viides erä

Liite 18. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kuudes erä

Liite 19. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, seitsemäs erä

Liite 20. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kahdeksas erä

Liite 21. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, yhdeksäs erä

Liite 22. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kymmenes erä

Liite 23. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, yhdestoista erä

Liite 24. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kahdestoista erä

Liite 25. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, toinen erä

Liite 26. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, kolmas erä

Liite 27. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, neljäs erä

Liite 28. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, viides erä

Liite 29. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, kuudes erä

Liite 30. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, seitsemäs erä

Liite 31. Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, kahdeksas erä

Lyhenteet

FTIR	<i>Fourier transform infrared spectrometer</i> , Fourier-muunnos infrapunaspektrometri
PE	Polyeteeni
PP	Polypropeeni

1 Johdanto

Työ suoritettiin Borealis Polymers Oy:n polyolefiinituotannon laadunvalvontalaboratorion päiväryhmässä keväällä 2013. Yritys sijaitsee Porvoon Kilpilahdessa, se tuottaa polyolefiinipuolella polypropeenaa ja polyeteeniä, lisäksi tuotetaan muovin raaka-aineita ja peruskemikaaleja. Laadunvalvontalaboratorion päiväryhmä suorittaa rutiinianalyysijä ja kehittää menetelmiä vuoro- ja päiväryhmän käyttöön.

Tiheyden määrittämiä polyolefiineista suoritetaan laadunvalvontalaboratoriossa runsaasti. Mittaukset suoritetaan vaakatiheysmenetelmällä, joka on infrapunamenetelmään verrattuna hidas ja työläs. Lisäksi vaakatiheysmenetelmässä näytteillä on eripituisia vakiointiaikoja ennen mittausta, ja näistä halutaan päästä eroon. Mittauksen yksinkertaistamisella ja nopeuttamisella saadaan hyötyä erityisesti vuororyhmän käytössä. Tiheysmittausten määrä laadunvalvonta-analytiikassa lisääntyy koko ajan Borealik-sella, minkä vuoksi myös etsitään nopeampaa tapaa tehdä analyysit.

Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä polyolefiinien tiheyden määrittämiseen infrapunaspektrometrisesti. Infrapunamenetelmä olisi toimiessaan nopeampi ja helpompi kuin vaakamenetelmä ja soveltuisi siten paremmin vuorolaboratorion käyttöön. Työssä tutkittiin polyeteeni- ja polypropeenimateriaaleja, jotka eroavat toisistaan värin, lisäaineiden ja koostumuksen mukaan. Tutkittavina parametreina olivat näytteen esikäsittely, vakiointiajat, infrapunaspektrien integrointi sekä erilaisten tuotteiden valitseminen kalibrointisuorille.

2 Teoria

2.1 Polymeerimateriaalit

Polymeerit ovat ketjumaiseksi, haaroittuneeksi, rengasmaiseksi tai verkottuneeksi rakenteeksi järjestäytyneitä kemiallisen koostumuksen omaavia molekyylejä. Polymeerimolekyyli muodostuu monomeereistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa kovalenttisillä sidoksilla. Homopolymeeri sisältää vain yhdenlaista monomeeria, kopolymeeri taas kahta tai useampaa erilaista monomeeria. Kopolymeereillä on lisäksi useita tarkentavia nimityk-

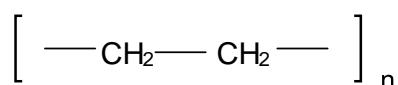
siä, joita käytetään sen mukaan, miten monomeerit ovat järjestyneet polymeeriksi. Esimerkiksi randomkopolymeerissä monomeerit ovat järjestyneet umpimähkäisesti ja blokkikopolymeerissä monomeerit ovat järjestäytyneet lohkomaisesti. Monomeerien liittyminen polymeereiksi tapahtuu joko additio- tai kondensaatioreaktiolla. Koska polymeraatioreaktiot eivät välttämättä toimi puhtaasti additiomekanismin mukaisesti, kutsutaan niitä usein vain ketjupolymeroinniksi. Tällaisella menetelmällä syntyy esimerkiksi polyeteeni ja polypropeeni. [1, s. 1–7.]

2.1.1 Polyolefiinit

Olefiinit ovat hiilivetyjä, jotka ovat lineaarisia tai haaroittuneita ja sisältävät ainakin yhden kaksoissidoksen. Tällaisia ovat esimerkiksi eteeni ja propeeni. Polyolefiinit ovat olefiineista polymeroituja molekyylejä. Maailmanlaajuisesti yli 50 % muoveista on polyolefiineja, pääasiassa polyeteeniä ja polypropeenä. [2, s. 163.]

2.1.2 Polyeteeni

Polyeteeni on suoraketjuinen polyolefiini, joka voi sisältää haaroja valmistusmenetelmästä riippuen. Polyeteenin rakennekaava on esitetty kuvassa 1. Polyeteeni voidaan jakaa kolmeen pääryhmään valmistusmenetelmän ja ominaisuuksien mukaan; LDPE matalatiheyspolyeteeni, HDPE korkeatiheyspolyeteeni, LLDPE lineaarinen matalatiheyspolyeteeni. Polyeteenin ominaisuudet riippuvat molekyylin pituudesta, haaroituneisuudesta ja moolimassajakaumasta. [2, s.165–171.]



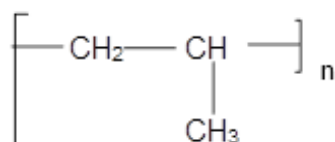
Kuva 1: Polyeteenin rakennekaava.

Eniten polyeteeneistä käytetään LDPE:tä (n. 70 %) ja suurin osa siitä menee kalvon valmistukseen. LDPE keksittiin vuonna 1933, ja nykyään se on Suomessa käytetyin muovityyppi. Pientiheyspolyeteenin tiheys on 0,91–0,93 g/cm³. Sen tyypillisiä ominaisuuksia ovat kestävyys, joustavuus, hyvä kosteussuoja, liukas pinta ja kemikaalikestävyys. Eniten LDPE:tä ja LLDPE:tä käytetään pakkauskalvojen valmistukseen, lisäksi niitä käytetään ekstruusiopäällystyksen avulla muihin materiaaleihin (esimerkiksi kar-

tonkiset elintarvikepakkaukset). LDPE:tä käytetään lisäksi sähköjohtojen ja -kaapelien pinnoitukseen. LDPE:n ja LLDPE:n Euroopan tuotannosta valmistaa Borealis 9 % (2007). [2, s. 171; 3, s. 30–34.]

2.1.3 Polypropeeni

Polypropeenia valmistetaan polymeroimalla propeenista, ja se on yksi eniten käytetyistä polymeereistä. Polymeroinnissa voi syntyä katalyytin mukaan päätuotteeksi kolmea polymeerin avaruusrakennetta; isotaktinen, ataktinen ja syndiotaktinen. Suurin osa (yli 96 %) kaupallisesta polypropeenista on isotaktista muotoa. Isotaktinen polypropeeni pystyy kiteytymään, minkä seurauksena polypropeenille saadaan käyttöön tarvittavat lujuusominaisuudet. Polypropeenin ominaisuudet riippuvat kiteisyyden määrästä ja molekyylin koosta. Polypropeenin rakennekaava on esitetty kuvassa 2. [2, s. 176–178.]



Kuva 2: Polypropeenin rakennekaava.

Polypropeeni on uusi polyolefiini, joka tuli suosituksi vasta 1980-luvun jälkeen. Se kilpailee markkinoista HDPE:n kanssa ja on ainakin talousmuoveissa tullut suosittumaksi. Polypropeenia käytetään monipuolisesti eri kohteissa, siitä valmistetaan kuituja, kalvoja, ruiskuvalettuja pakkauksia, levyjä, putkia ja auton osia. Eniten sitä käytetään kuitenkin kuitujen valmistukseen, näitä kuituja käytetään mattojen, säkkien, kankaiden ja esimerkiksi vaippojen pintakerrosten valmistukseen. Borealis valmistaa Euroopan polypropeenituotannosta 17 % (2007). Polypropeeni jaetaan polymerisoinnin mukaan kolmeen päätyyppiin, homopolymeeri, blokkikopolymeeri ja randomkopolymeeri. Homopolymeeri on perinteinen polypropeenin muoto, blokki- ja randomkopolymeerissä propeenin kanssa on kopolymeroitu eteeniä. [3, s. 40–43.]

2.1.4 Polymeerien lisäaineet

Polymeereihin lisätään lähes aina lisäaineita, jotka helpottavat niiden valmistusta, lisäävät työstöominaisuuksia ja kasvattavat niiden käyttöikää. Käyttötarkoituksensa mukaan lisäaineet jaetaan eri ryhmiin. Näitä ryhmiä ovat stabilisaattorit, pehmittimet, liukuaineet, antistaattiset aineet, palonestoaineet, värit, täyteaineet ja lujitekuidut. Täyteaineita lisätään muoveihin selvästi enemmän kuin lisäaineita, näitä ovat esimerkiksi lasikuitu ja erilaiset mineraalit. Lisäaineet lisätään muoviin yleensä tiivisteinä. Tiivisteet on valmistettu sekoittamalla lisäaineet muoviin. Näin saadaan varmistettua lisäaineiden tasainen sekoittuminen muovin joukkoon. [2, s. 118–127; 3, s. 206–213.]

2.2 Tiheyden määrittäminen

Tiheys ilmaisee kappaleen massan suhteessa sen tilavuuteen. Polyolefiinien tiheyttä määritetään Borealiksella nykyään vaakamenetelmällä, aiemmin käytössä on ollut myös kolonniitiheysmenetelmä. [4; 5.]

2.2.1 Polyolefiinien tiheyden määrittäminen vaakamenetelmällä

Toimintaperiaate

Tiheysmäärittäminen vaakamenetelmällä perustuu Arkhimedeen lakiin. Näyte punnitaan ilmassa ja upotusnesteessä. Kun upotusnesteen tiheys mittaustilassa tiedetään, voidaan määrittää näytteen tiheys. Vaakatiheysmenetelmälle on tehty toistokokeita ($n=30$) ja näiden kokeiden perusteella menetelmän hajonta on $0,1 \text{ kg/m}^3$. [4; 8.]

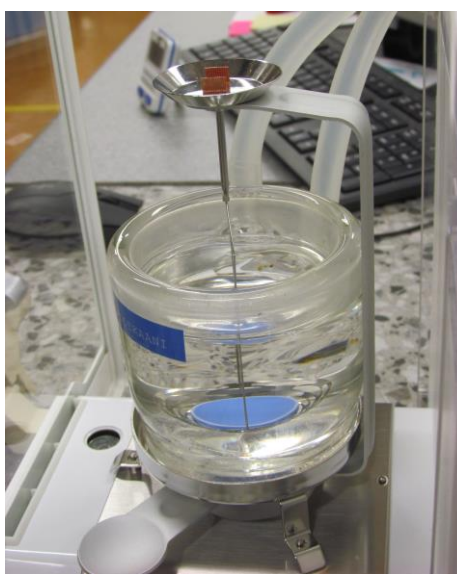
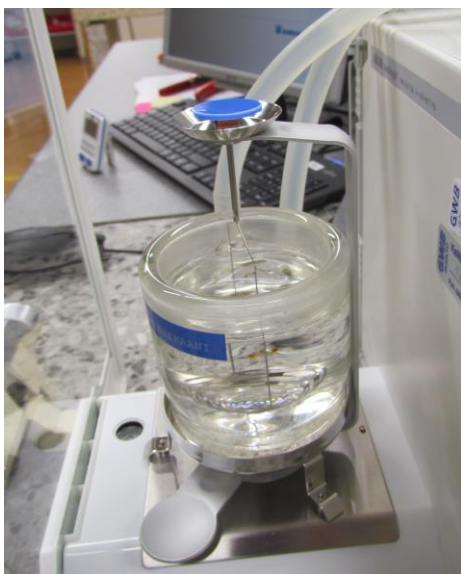
Suoritus

Näytteiden esikäsittelytavat sekä vakiointiajat ja -olosuhteet on esitetty kappaleissa 3.3 ja 3.4. Valmistettu näytekappale punnitaan analyysivälikällä (tarkkuus $0,1 \text{ mg}$) ilmassa ja sen jälkeen upotusnesteessä. Upotusnesteeseen näytekappaletta laitettaessa pitää välttää näytekappaleen ja mittaustelineen väliin muodostuvia ilmakuplia. Upotusnesteen lämpötilan tulee olla $23 \pm 2 \text{ °C}$ ja tiheyden tunnettu. Tässä työssä upotusnesteinä käytettiin isododekaania. Näytteestä tehdään rinnakkaismäärittäykset. Kuvassa 3 on esi-

tetty yleiskuva tiheysvaa'asta ja kuvassa 4 on esitetty havainnollistavat kuvat näytteen mittaamisesta tiheysvaa'alla. [4.]



Kuva 3: Yleiskuva tiheysvaa'asta.



Kuva 4: Näytteen mittaus tiheysvaa'alla. Vasemmanpuoleisessa kuvassa näytteen mittaus ilmassa ja oikeanpuoleisessa kuvassa näytteen mittaus upotusnesteessä.

2.2.2 Polyolefiinien tiheyden määrittäminen FTIR-menetelmällä

Toimintaperiaate

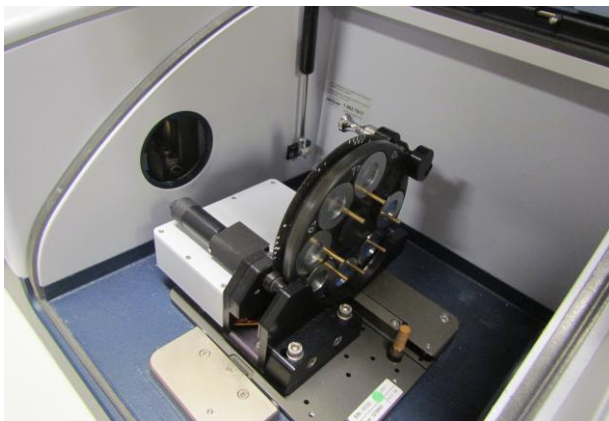
Infrapunaspektrometrinen tiheyden määrittäminen perustuu polyeteenille ja polypropeenille tyypillisiin absorptiopiikkeihin infrapunaspektrissä. Näiden piikkien ja vaakamenetelmällä saatujen tiheysarvojen välille muodostetaan korrelaatio. Polyeteenin kiteiselle muodolle tyypillisiä absorptiopiikkien paikkoja ovat 730 , 1050 , 1178 , 1889 cm^{-1} sekä amorfiselle muodolle 1300 , 1352 , 1268 cm^{-1} . Isotaktisen polypropeenin kiteiselle muodolle tyypillisiä absorptiopiikkien paikkoja vastaavasti ovat 809 , 842 , 894 ja 997 cm^{-1} sekä amorfiselle muodolle 790 ja 1158 cm^{-1} . [6, s. 415–418.]

Suoritus

Näytteet infrapunaspektrometrin mittausta varten valmistetaan prässäämällä. Tämän jälkeen näytteet asetetaan infrapunaspektrometrin näytetelineeseen ja mitataan käyttäen taustana ilmaa. Taustan mittauksella saadaan mittauksesta pois ilman vesihöyryn ja hiilidioksidin vaikutus. Kuvassa 5 on esitetty käytössä ollut infrapunaspektrometri ja kuvassa 6 infrapunaspektrometrin näyteteline.



Kuva 5: Bruker Tensor 27 infrapunaspektrometri.



Kuva 6: Infrapunaspektrometrissä käytössä ollut näyteteline.

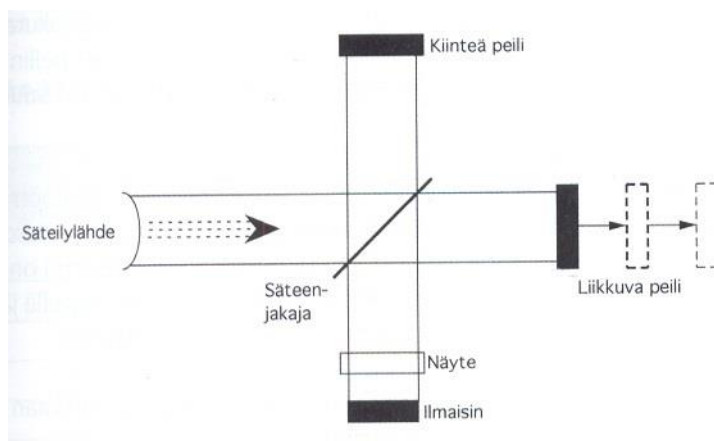
2.2.3 Polyolefiinien tiheyden määrittäminen kolonnimenetelmällä

Kolonnimenetelmässä kahdesta nesteestä, joilla on erilaiset tiheydet, valmistetaan tiheyskolonni, jossa nesteen tiheys vaihtuu portaattomasti. Näytteet valmistetaan präsäämällä ja leikkaamalla, minkä jälkeen ne vakioidaan samoin kuin vaakamenetelmässä. Näytteet asetetaan kolonniin ja niiden annetaan stabilisoitua. Tuloksen määrittämiseksi voidaan tehdä lasisten standardikuulien avulla suora vastaamaan liuoksen tiheyttä tietyllä korkeudella tai tulos voidaan määrittää laskennallisesti. Kolonnimenetelmässä tehdään vähintään 3 rinnakkaista määrittystä kustakin näytteestä. Kolonnimenetelmällä voidaan mitata näytteitä, joilla on erilaiset tiheydet, valmistamalla kullekin sopivanlainen kolonni. [5.]

2.3 Infrapunaspektrometria

Infrapunaspektrometriaa käytetään pääasiassa aineiden tunnistamiseen mutta myös kvantitatiiviseen analytiikkaan. Infrapuna-analytiikassa käytettävä aallonpituusalue on 2–50 μm , mutta tavallisesti se ilmoitetaan aaltolukualueena 5000–200 cm^{-1} . Infrapunaspektri syntyy, kun näyte absorboi infrapunasäteilyä, ja tämän seurauksena molekyylit saadaan värähdys- ja pyörähdysliikkeeseen. Infrapunasäteilyn intensiteetin muutosta tarkkaillaan ja saadaan aikaiseksi infrapunaspektri. Perusvärähdysten lisäksi molekyyliin voi aiheutua ylivärähdys- ja kombinaatiovärähdysliikkeitä. Ylivärähdykset ovat lähes perusvärähdysten monikertoja ja aiheutuvat perusvärähdysten epäharmonisuudesta. Kombinaatiovärähdykset taas aiheutuvat värähdyksistä, jotka ovat perusvärähdysten erotuksia tai summia. [7, s. 90–92.]

FTIR-spektrometrilaitteisto (kuva 7) rakentuu säteilylähteestä, interferometristä ja näyttilästä. Interferometri mittaa valon interferenssiä ja muuttaa sen Fourier-muunnoksen avulla spektriksi. Säteilylähteenä infrapunaspektrometrissä on lämpösäteilijä. Lämpösäteily ei läpäise lasia tai kvartsia, joten optisina materiaaleina käytetään ionikiteitä, esimerkiksi kaliumbromidia. Interferometriin kuuluvat liikkuva ja kiinteä peili, säteenjakaja ja detektori. Infrapunasäteily kulkeutuu säteilylähteeltä säteenjakajalle, joka jakaa säteilyn kahteen yhtä intensiiviseen osaan. Säteenjakajalta säteily menee kiinteälle ja liikkuvalla peilille, jotka heijastavat säteilyn takaisin säteenjakajalle. Säteenjakajan jälkeen nämä yhdistyneet säteet ovat kulkeneet eripituisen matkan, minkä seurauksena syntyy säteilyn interferenssikuvio eli interferogrammi. Interferometrin jälkeen säteily kulkee näyttilään, jossa säteilyn absorboituminen näytteeseen tapahtuu ja sen jälkeen detektorille. Infrapunaspektriä ajettaessa mitataan ensin taustan spektri, jossa otetaan huomioon valolähteen emissio, optiikka ja näyttilän ominaisuudet. Sen jälkeen mitataan näytteen spektri, ja lopullinen spektri on näiden suhde. [7, s. 94–96.]



Kuva 7: FTIR -laitteen toimintaperiaate [7, s. 95.]

3 Menetelmän kehitys

Menetelmän kehitys aloitettiin polypropeenituotteilla, joista myöhemmin siirryttiin polyeteenituotteisiin. Tutkittiin näytteen esikäsittelyn, vakioinnin ja piikkien integroinnin vaikutusta mittaukseen.

3.1 Käytetyt laitteistot ja kemikaalit

Menetelmän kehityksessä käytettiin seuraavia laitteita:

- infrapunaspektrometri Bruker Tensor 27
- analyysivaaka tiheyden määrittämiseen Mettler Toledo DeltaRange AX105 ja AX205
- automaattiprässi Fortune Vlaardingen Holland
- automaattiprässi Collin Press Control System
- automaattiprässi Fortune Holland
- stanssauslaite ja meisti

Infrapunaspektrometrimittauksessa käytetyn menetelmän tiedot olivat seuraavat:

- resoluutio 4 cm^{-1}
- 32 mittausta per näyte ja tausta
- mittausalue $5000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$
- absorbanssin mittaus

Kemikaalit:

- Isododekaani, Ineos Manufacturing Deutschland GmbH, 99,6 %

3.2 Työhön liittyvät turvallisuuskäsitteet

Työssä käytettiin prässejä näytteen esikäsittelyyn, ja niiden kanssa työskentelyn on oltava huolellista. Prässien pinnat ovat kuumia, ja tämä täytyy ottaa huomioon esimerkiksi lämmöltä suojaavia käsineitä käyttämällä. Prässien kanssa toimiessa käytetään myös laboratorion normaalia suojavaatetusta sekä suojalaseja. Kemikaaleista työssä käytettiin isododekaania vaakatiheysmäärittäykseen. Isododekaani on haitallista. Ihokosketuksen jälkeen iho on pestävä runsaalla vedellä ja saippualla. Mahdolliset roiskeet silmistä huuhdellaan huolellisesti runsaalla vedellä ja hakeudutaan lääkäriin. Jos isododekaania niellään, on hakeuduttava välittömästi lääkärin hoitoon. [8; 9.]

3.3 Näytteiden esikäsittely

Polyeteeni- ja polypropeeninäytteet tulevat laboratorioon yleensä pellettimuodossa. Sekä vaakatiheysmenetelmään että FTIR-mittauksiin näytteet sulatetaan ja muotoillaan halutuiksi prässämällä. Näytteiden esikäsittelyyn on Borealiksella käytössä 2 erilaista prässä. Toinen on pienempi ja nopeampi ja sillä kaikki prässäykset tapahtuvat samojen asetusarvojen mukaisesti. Toisella prässillä voidaan ohjelmoida tiettyjä lämmitys- sekä jäähdytysaikoja ja -nopeuksia. Vaakatiheysmenetelmään näytteet prässätään ohjelmoitavalla prässillä. Käytössä oleviin infrapunaspektrometriinmenetelmiin sen sijaan käytetään nopeampaa pikaprässä. Työssä tutkittiin, onko esikäsittelyyn käytetyllä prässillä vaikutusta infrapunamittauksella tehtävään tiheyden määrittämiseen.

Ohjelmoitavalla prässillä käytettävät lämpötilat ovat polyeteenille 180 °C ja polypropeenille 210 °C. Pikaprässin lämpötila polypropeenille on 230 °C ja polyeteenille sama kuin ohjelmoitavalla prässillä. Pidemmässä prässäysohjelmassa lämmitys tapahtuu hitaammin ja jäähdytys nopeudella 15 °C/min. Näytteiden vaakatiheysprässäykseen on lisäksi kehitetty vanhennusprässäysohjelma, joka on käytössä yhdellä tutkituista polyeteeninäytteistä. Pikaprässäyksessä esilämmitysaika on vain 4 min, aika paineessa (n. 45–48 kN) 2 min ja jäähdytysaika 2 min. Kuvissa 8 ja 9 on esitelty käytössä olleet prässit. Vaakatiheysmittausta varten prässätyt levyt ovat 88 * 36 * 2 mm kokoisia ja niistä leikataan mittausta varten stanssilla pyöreitä näytepalloja (halkaisija 25 mm). Infrapunamittaukseen näytteet prässätään muoteilla, joilla saadaan aikaan pyöreitä ohuita näytelevyjä. Muotteja on käytössä kahta eri paksuutta, 0,5 mm ja 0,3 mm. Mittaaminen

aloitettiin paksummalla muotilla, mutta huomattiin infrapunaspektrin piikkien olevan tällä tavoin liian suuria ja siirryttiin ohuempaan levyyn. [9.]



Kuva 8: Pikaprässi Fontune Holland.



Kuva 9: Ohjelmoitava prässi Collin.

3.4 Näytteiden vakiointi

Tiheysnäytteitä vakioidaan näytteestä riippuen tietty aika. Standardin mukaisesti polyeteeninäytteitä vakioidaan 23 ± 2 °C lämpötilassa ja 50 ± 10 % kosteudessa vähintään 16 h sekä polypropeeninäytteitä samoissa olosuhteissa 40–96 h. Lisäksi Borealiksella on kehitetty menetelmä, jossa näytteet mitataan 1 h:n kuluttua prässäyksestä ja tulokset saadaan vastaamaan pidempään vakioituja näytteitä käyttämällä kerrointa. Menetelmän kehityksessä testattiin, vaikuttaako näytteen vakiointiaika infrapunaspektrometriseen mittaukseen. Mitattiin polypropeenin- ja polyeteeninäytteitä heti prässäyksen jäl-

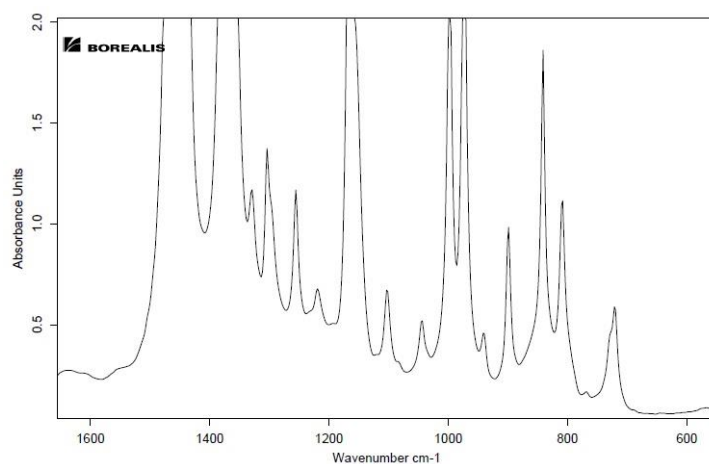
keen ja 1 h:n kuluttua. Lisäksi molempia näytteitä mitattiin standardin mukaisesti eli polypropeenille 40–96 h:n kuluttua sekä polyeteenille yli 16 h:n kuluttua prässäyksestä sekä 1 vk:n kuluttua prässäyksestä. [10; 11.]

3.5 Tuotteiden jakaminen polymeroitumistavan sekä lisäaineiden mukaan

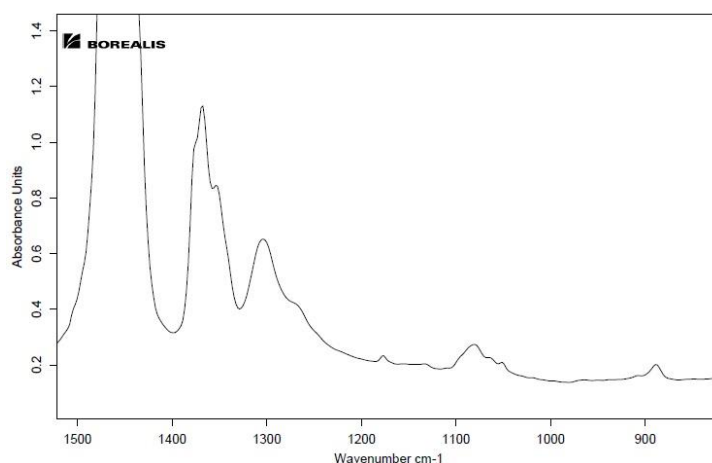
Borealis Polymers Oy:ssä valmistetaan runsaasti erilaisia polyeteeni- ja polypropeenituotteita. Tuotteet eroavat toisistaan muun muassa lisäainekoostumuksen sekä polypropeenissa polymerisoitumistavan mukaan. Lisäaineista erityistä huomiota kiinnitettiin tuotteiden sisältämiin väriaineisiin ja niiden vaikutukseen FTIR-mittauksessa. Polymerisoinnin mukaan polypropeenituotteet ovat jaettavissa homopolymeeriksi, blokkipolymeeriksi ja randompolymeeriksi. Mitattiin runsaasti erilaisia tuotteita ja tutkittiin, voisiko niitä saada samalla kalibrintisuoralle keskenään vai jaetaanko tuotteita polymerisointumistavan ja värillisyyden mukaan eri suorille. Polyeteeninäytteissä keskityttiin lisäaineettomiin tuotteisiin.

3.6 Infrapunaspektri ja piikkien integrointi

Artikkelin mukaiset tyypilliset absorptiopiikit polyeteenille ja polypropeenille on mainittu kappaleessa 2.2.2. Rajattiin pois tarkastelusta liian suuret ($A > 1,5$) piikit ja piikit, joita ei tarkastelluista spektreistä löytynyt. Tämän lisäksi kokeiltiin integrointeja sopivan kokoisilla piikeillä, joita ei artikkelissa ollut mainittu. Lopulta polypropeenituotteiden spektreistä integroitiin piikkejä 809 , 842 , 894 cm^{-1} (kuva 10). Polyeteenituotteiden spektreistä ainoat käyttökelpoiset piikit olivat 1352 cm^{-1} , joka oli yhdistynyt viereiseen piikkiin, sekä 1300 cm^{-1} (kuva 11). Parhaita tuloksia saatiin kokeilemalla erilaisia integrointivalintoja piikkiryhmään n. kohdassa 1360 cm^{-1} .

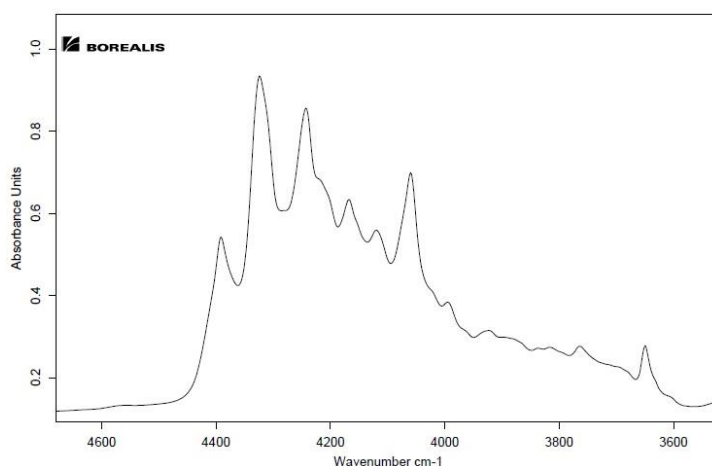


Kuva 10: Polypropeenin spektrin näytepiikkien alue.

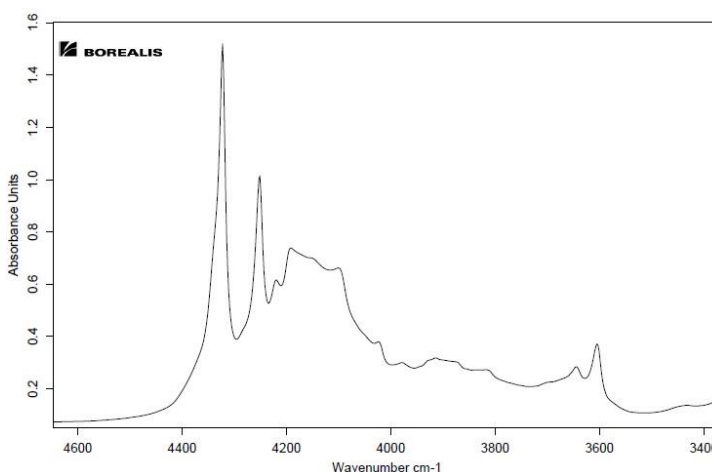


Kuva 11: Polyeteenin spektrin näytepiikkien alue.

Piikkien integrointiin käytettiin Brukerin quantitative-ohjelmasta löytyviä integrointitapoja. Nämä integrointitavat on esitelty liitteessä 1. Näytteen paksuuden vaihtelut otettiin huomioon käyttämällä referenssipiikkiä. Referenssipiikiksi polypropeenilla testattiin useita spektrin alueelta $4500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (kuva 12) sekä polyeteenillä alueelta $4500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ (kuva 13) löytyviä piikkejä tai piikkiryhmiä.



Kuva 12: Polypropeenin spektrin referenssiipiikkien alue.



Kuva 13: Polyeteenin spektrin referenssiipiikkien alue.

4 Menetelmän kehitys käytännössä polypropeenituotteilla

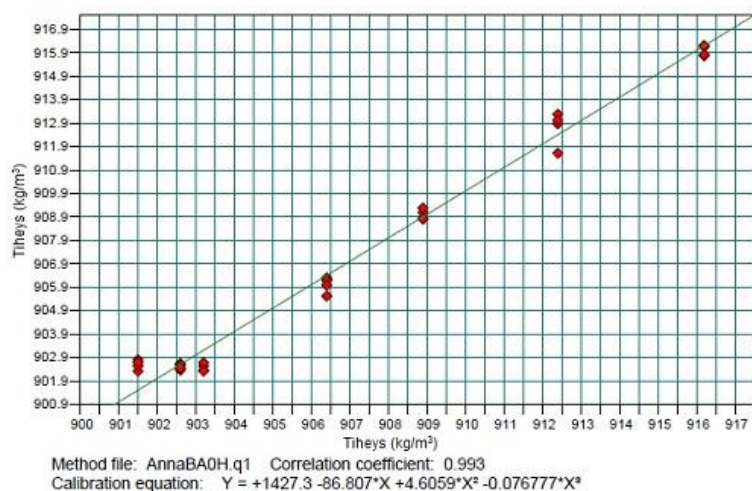
Menetelmän kehitys aloitettiin polypropeenituotteilla. Mitattiin useita tuotteita erilaisella prässäyksellä ja vakiointiajalla. Lisäksi tuotteet erosivat toisistaan polymerisoitumistavan, lisäainekoostumuksen ja värin perusteella. Näytteistä mitattiin infrapunaspektrometrillä 4 rinnakkaismittausta. Lisäksi tehtiin vaakatiheysmittaukset, joista suorien muodostamiseen käytettiin standardin mukaisen vakiointiajan (40–96 h) mukaan tehtyä mittausta.

4.1 Polypropeenin blokkipolymeerituotteiden mittaukset

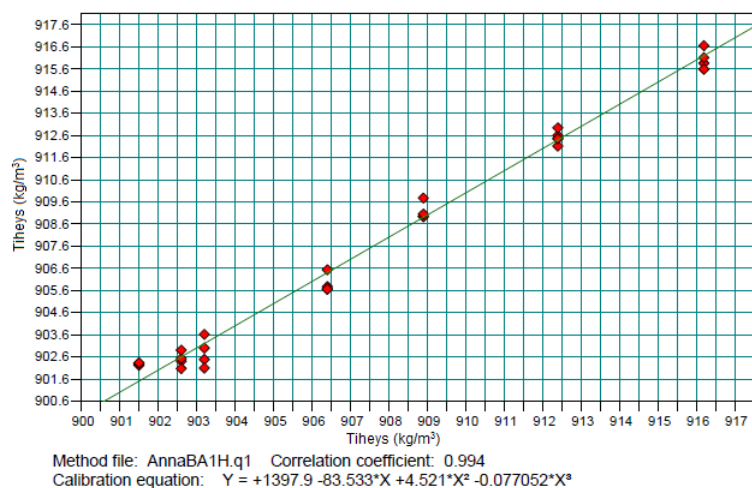
Mitattiin 13 erilaista polypropeenin blokkipolymeerituotetta. Tästä mittausdatasta muodostettiin useita erilaisia kalibrointisuoria käyttäen apuna vaakatiheysmittauksissa saatuja arvoja. Tuotteita mitattiin erilaisilla vakiointiajoilla ja erilaisella prässäyksellä ja lisäksi testattiin, mitä tuotteita saisi parhaiten keskenään suorille. Kaikki mitatut blokkipolymeerituotteet olivat värittömiä. Polypropeenin blokkipolymeerituotteita yritettiin sovittaa kaikkia samalla suoralle mutta niin ei saatu riittävän hyvää korrelaatiota suoralle, joten päädyttiin ottamaan tarkasteluun vain osa tuotteista. Lopulta saatiin kohtalaisia tuloksia sijoittamalla 7 samankaltaista tuotetta keskenään samalle kalibrointisuoralle. Seuraavat esikäsittelytapojen ja vakiointiaikojen vertailut on tehty näillä 7 tuotteella.

4.1.1 Blokkipolymeerituotteet erilaisen vakiointiajan mukaan

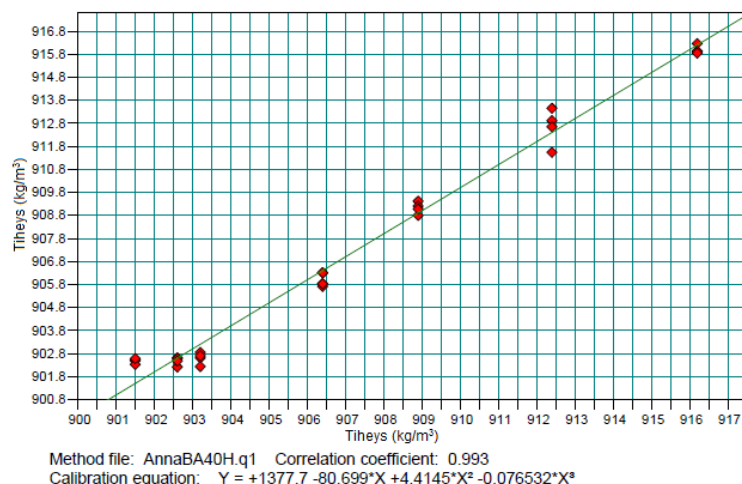
Mitattiin polypropeenin blokkipolymeerituotteita erilaisilla vakiointiajoilla, heti prässäyksen jälkeen, 1 h prässäyksen jälkeen ja 40–96 h prässäyksen jälkeen. Kuvissa 14, 15 ja 16 on esitetty näistä tuotteista saadut kalibrointisuorat erilaisilla vakiointiajoilla. Kalibrointisuorissa on vaaka-akselilla vaakamenetelmällä saadut tiheysarvot ja pystyakselilla FTIR-menetelmällä saadut arvot. Kaikki suorat on sovitettu kolmannen asteen yhtälön avulla, koska näin saatiin paras korrelaatio. Kaikkiin suoriin integroitavana piikkinä on käytetty n. 894 cm^{-1} kohdasta löytyvää piikkiä ja integrointitapana D:tä (liite 1). Referenssipiikkinä on käytetty 4320 cm^{-1} sekä integrointitapana M:ää (liite 1). Lisäksi tehtiin samoilla vakiointiajoilla ja mittausdatalla suorat lineaarisella sovituksella, mitkä on esitetty liitteessä 2.



Kuva 14: BA0h-suora. Blokkipolymeerituotteita vakiointiaikana 0 h.



Kuva 15: BA1h-suora. Blokkipolymeerituotteita vakiointiaikana 1 h.

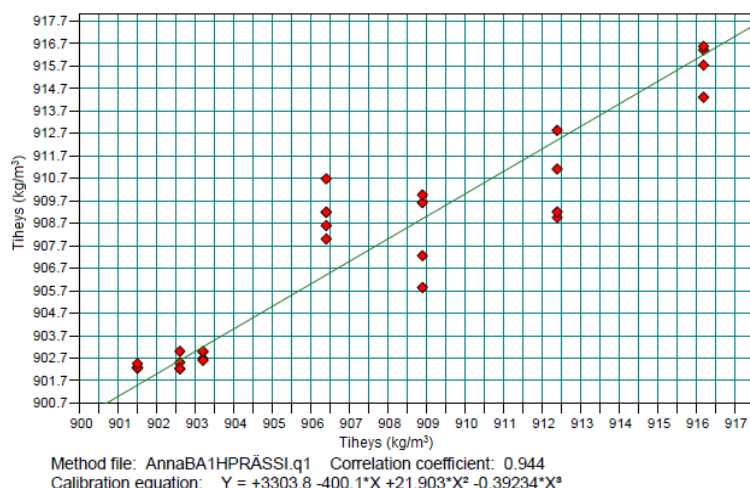


Kuva 16: BA40h-suora. Blokkipolymeerituotteita vakiointiaikana 40 h.

Nämä kolme suoraa ovat keskenään lähes samanlaiset, myöskään mittausten hajonta ei lisäännä, kun vakiointiaikaa pidennetään. Samalla mittausdatalla tehdyt lineaariset suorat (liite 2) ovat myöskin keskenään samanlaiset, hieman parempi korrelaatio saavutetaan vakiointiajoilla 1 h ja 40 h, kuin 0 h. Lineaariset suorat eivät ole korrelaatioltaan niin hyviä kuin kolmannen asteen sovituksella tehdyt.

4.1.2 Blokkipolymeerituotteet erilaisen prässäyksen mukaan

Mitattiin samat 7 polypropeenin blokkipolymeerituotetta sekä pikaprässäyksellä että pidemmällä prässäysohjelmalla ja verrattiin näin saatuja kalibrointisuoria toisiinsa. Kuvassa 15 on BA1h-suora, jossa on käytetty prässäykseen pikaprässäsiä. Kuvassa 17 on vastaava suora, johon näytteet on prässäetty ohjelmoitavalla prässillä.

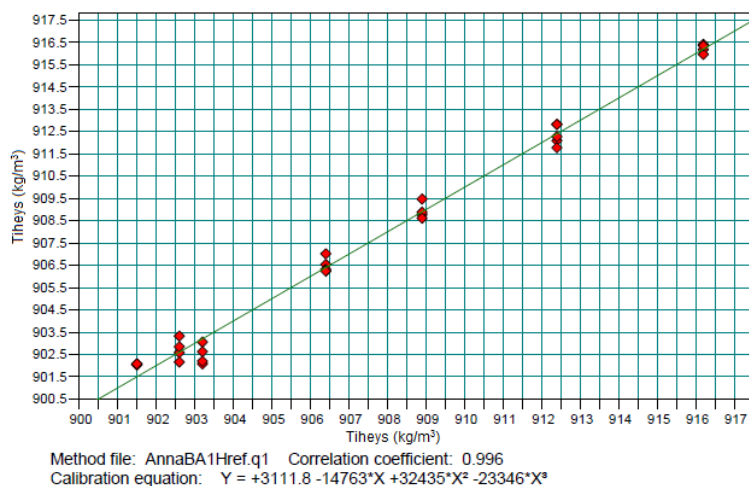


Kuva 17: BA1hprässi-suora. Blokkipolymeerituotteita esikäsittelynä prässäys pidemmällä ohjelmalla.

Ohjelmoitavalla prässillä saatujen mittausten hajonta on suurempaa kuin pikaprässillä prässättyjen. Aiemmissa kuvissa on esitettyä vain yksi esimerkki prässäyksen vaikutuksesta mittauksiin. Kaikissa prässäystapoja vertailevissa mittauksissa oli kuitenkin nähtävissä samanlainen vaikutus.

4.1.3 Piikkien integrointi ja referenssipiikki

Polypropeenin blokkipolymeerin suoria kokeiltiin tehdä useilla erilaisilla integrointitavoilla ja piikeillä. Kuvassa 18 on esitetty suora, jossa on sama mittausdata kuin kuvan 15 suorassa mutta käyttämällä referenssipiikkinä spektrin alueella 1300 cm^{-1} olevaa piikkiä. Tässä referenssipiikin integrointitapana käytettiin D:tä (liite 1).



Kuva 18: BA1href-suora. Blokkipolymeerituotteita käyttäen eri referenssiipiikkiä.

Näyte- tai referenssiipiikkejä muuttamalla ei saatu merkittävää parannusta kalibrointi-suoriin. Parhaat tulokset polypropeenista saatiin käyttämällä näytepiikkinä 894 cm^{-1} ja referenssiipiikkinä 4320 cm^{-1} .

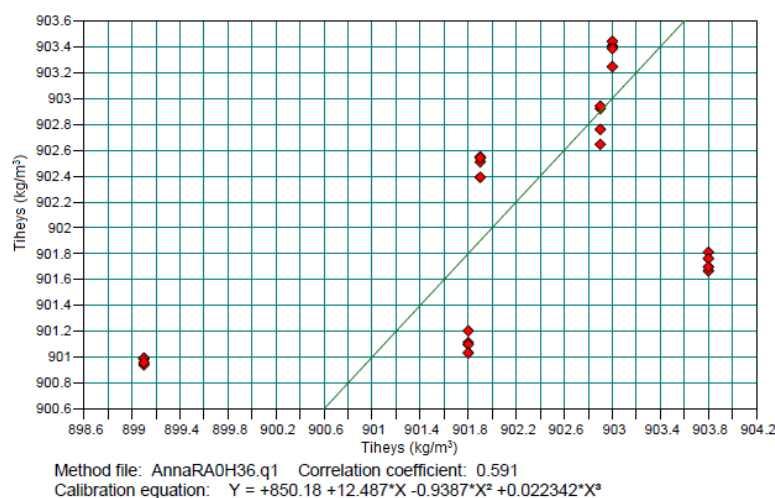
4.2 Polypropeenin randompolymeerituotteiden mittaukset

Mitattiin 9 erilaista polypropeenin randompolymeerituotetta. Randompolymeerituotteiden mittauksessa pääpainona oli tuotteen värillisyyden vaikutus mittaukseen. Tutkittiin kahdesta eri randompolymeeristä valmistettuja tuotteita. Molemmista polymeereistä oli tarkasteltavana yksi väritön tuote ja muutamia värillisiä tuotteita. Sovitettiin suorille keskenään samasta polymeeristä valmistettuja tuotteita. Kaikkiin suoriin integroitavana piikkinä on käytetty 894 cm^{-1} ja integrointitapana D:tä (liite 1). Referenssiipiikkinä on käytetty 4320 cm^{-1} sekä integrointitapana M:ää (liite 1). Kaikissa kalibrointisuorissa on vaakakselilla vaakamenetelmällä saadut tiheysarvot ja pystyakselilla FTIR-menetelmällä saadut arvot.

4.2.1 Randompolymeerituotteet, 1. polymeeri

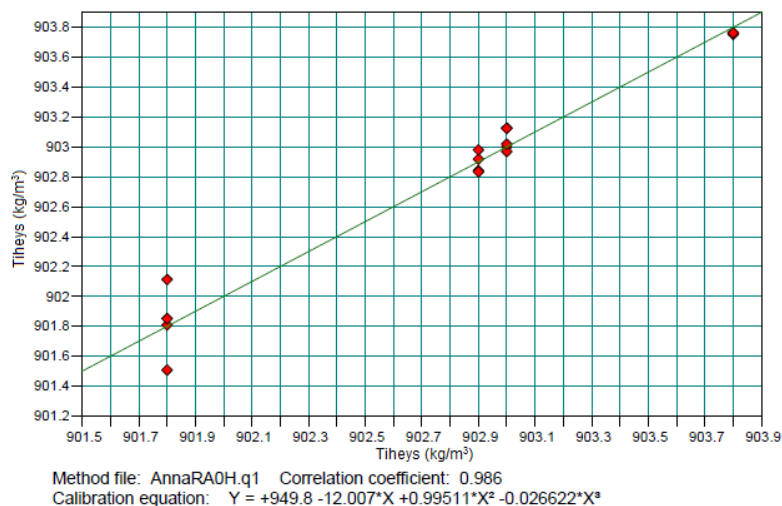
Sovitettiin suoralle keskenään kaikkia mitattuja samasta randompolymeeristä valmistettuja tuotteita, joista 1 oli väritön ja 5 värillistä. Kuvassa 19 on esitetty näin aikaansaatu

kalibrointisuora. Kuten kuvasta näkee, tuotteet eivät sovi samalle suoralle keskenään, vaikka tuotteiden välisenä erona on vain väriaine.



Kuva 19: RA0h36-suora. Randompolymeerituotteet, 1. polymeeri.

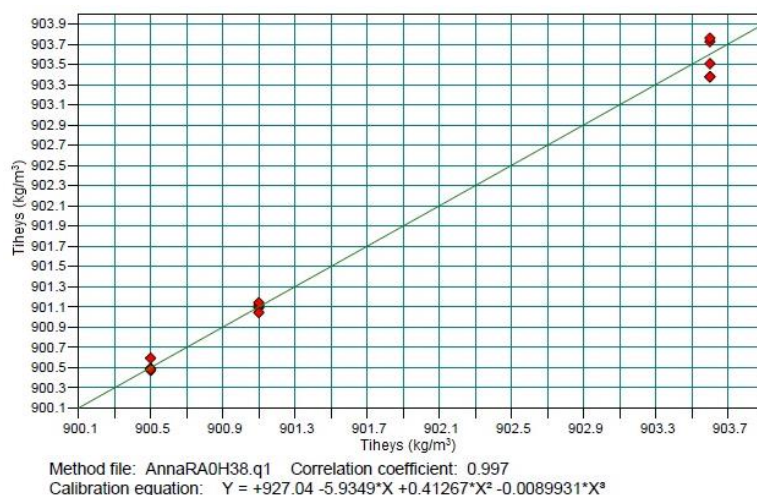
Rajattiin tuotteiden määrä samalla suoralla vähäisemmäksi ja kokeiltiin erilaisia vaihtoehtoja. Kuvassa 20 on esitetty suora, johon on valittu 4 värillistä samasta randompolymeeristä valmistettua tuotetta, vakiointiaikana 0 h. Tällä tavoin saatiin kohtalaisen hyvä korrelaatio suoralle. Samalla tavoin valmistettiin suorat vakiointiajoilla 1 h ja 40–96 h, nämä suorat ovat liitteessä 3.



Kuva 20: RA0h-suora. 4 värillistä randompolymeerituotetta.

4.2.2 Randompolymeerituotteet, 2. polymeeri

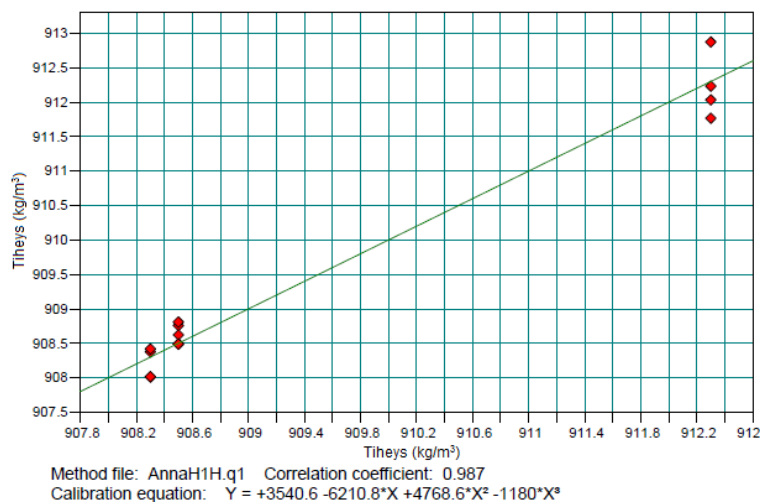
Sovitettiin suoralle keskenään kaikkia mitattuja toisesta randompolymeeristä valmistettuja tuotteita, joista 1 oli väritön ja 2 värillistä. Kuvassa 21 on esitetty näin aikaansaatu kalibrointisuora.



Kuva 21: RA0h38-suora. Randompolymeerituotteet, 2. polymeeri.

4.3 Polypropeenin homopolymeerituotteiden mittaukset

Mitattiin 3 homopolymeerituotetta, joita sovitettiin suoralle keskenään. Homopolymeerituotteiden kalibrointisuoralle on integroitu samaa piikkiä kuin muille polypropeenisuorille (894 cm^{-1}) mutta integrointitapana (liite 1) käytettiin K:ta, koska sillä saatiin paras lopputulos. Kuvassa 22 on esitetty homopolymeerituotteet kalibrointisuoralla. Kalibrointisuorissa on vaaka-akselilla vaakamenetelmällä saadut tiheysarvot ja pystyakselilla FTIR-menetelmällä saadut arvot.



Kuva 22: H1h-suora. Homopolymeerituotteita, vakiointiaikana 1 h.

4.4 Polypropeenituotteiden menetelmän kehityksen lopputulos

Todettiin polypropeenin osalta menetelmän kehitys haastavaksi. Erilaisia tuotteita on paljon, eivätkä ne sovellu keskenään samoille suorille. Polypropeenin kohdalla voitiin kuitenkin todeta, että FTIR-mittaukseen näytteiden esikäsittelynä voidaan käyttää pika-prässäystä ja erilaisilla vakiointiajoilla ei ole merkitystä tulokselle. Useiden erilaisten integrointitapojen ja piikkien joukosta löytyy monia erilaisia testattavia vaihtoehtoja.

5 Menetelmän toimivuuden tutkiminen polypropeenilla

Polypropeenin kalibrointisuoria testattiin 5:llä tuotannon blokkipolymeerilaatua olevilla tuotteilla. Homo- tai randompolymeerituotteita ei testattu käytännössä. Polypropeenituotteista ei saatu muodostettua hyviä lineaarisia kalibrointisuoria. Oletettiin lineaarisen kalibrointisuoran toimivan paremmin, joten testattiin myös sellaisen toimintaa. Testattaviksi suoriksi valikoituivat siis BA1h ja BA40hlin.

5.1 Toimivuuden tutkiminen kolmannen asteen kalibrintisuoralla

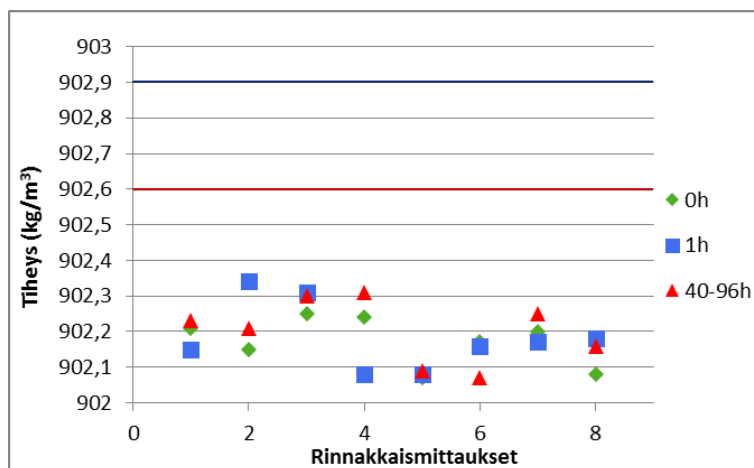
Testattiin BA1h-suoran toimintaa tuotannon 5:llä eri blokkipolymeerituotteella mittamalla spottinäytteitä ja siilonäytteitä useista eri eristä. Valmistettiin infrapunaspektrometriset näytteet pikaprässäyksellä ja tehtiin mittaukset 0 h, 1 h ja 40–96 h prässäyksen jälkeen. Lisäksi tehtiin joitakin mittauksia 1 vk:n päästä prässäyksestä sekä 1 vk:n päästä tuotannosta uudestaan prässäämällä. Mitattiin kaikista näytteistä 8 rinnakkaisnäytettä. Verrattiin tuloksia vaakatiheystuloksiin, sekä standardin mukaisella 40–96 h vakiointiajalla mitattuun vaakatiheyteen, että pikatiheysmenetelmän (vakiointiaika 1 h ja tiheystulos kertoimella) antamaan tulokseen. Seuraavissa kappaleissa on esitetty tuotteittain yhden erän mittaustulokset jokaisesta tuotteesta. Selvyiden vuoksi 5 tuotetta on nimetty kirjaimilla A, B, C, D ja E. Mittausten hajontaa kuvaaviin kuvaajiin on merkitty punaisella ja sinisellä viivalla vaakatiheysarvot, joihin infrapunamittauksia verrataan. Punaisella viivalla on merkitty yli 16 h vakioitu vaakatiheysmittaus ja sinisellä pikatiheysmittaus.

5.1.1 Toimivuuden tutkiminen, A-tuote

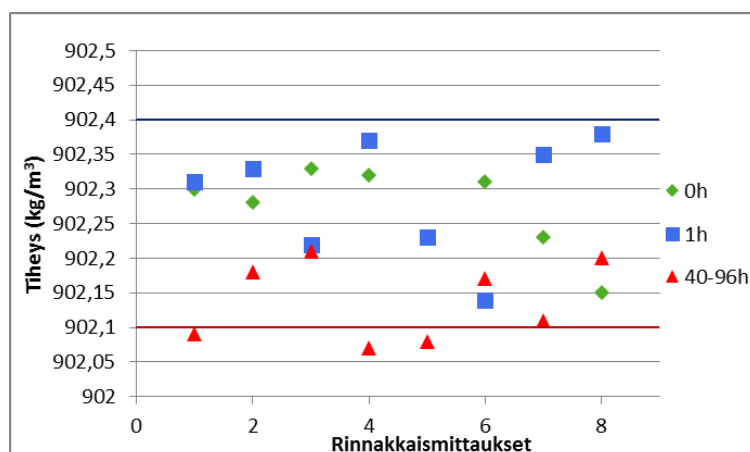
Taulukossa 1 ja kuvissa 23 ja 24 on esitetty polypropeenin A-tuotteen mittaukset yhdestä erästä.

Taulukko 1: FTIR-spektrometrin ja vaakatiheyden mittaustulokset, polypropeenin A-tuote.

	Spottinäyte			Siilonäyte		
	0h	1h	40-96h	0h	1h	40-96h
	902,21	902,15	902,23	902,30	902,31	902,09
	902,15	902,34	902,21	902,28	902,33	902,18
	902,25	902,31	902,30	902,33	902,22	902,21
	902,24	902,08	902,31	902,32	902,37	902,07
	902,07	902,08	902,09	902,23	902,23	902,08
	902,17	902,16	902,07	902,31	902,14	902,17
	902,20	902,17	902,25	902,23	902,35	902,11
	902,08	902,18	902,16	902,15	902,38	902,20
Keskiarvo	902,17	902,18	902,20	902,27	902,29	902,14
Keskihajonta	0,07	0,10	0,09	0,06	0,09	0,06
Vaakatiheydet:	pikatiheys	902,9			902,4	
	40-96 h	902,6			902,1	



Kuva 23: Polypropeenin A-tuotteen spottinäyte. Punaisella viivalla merkittynä 40–96 h vaakatiheysarvo ja sinisellä viivalla pikatiheysarvo.



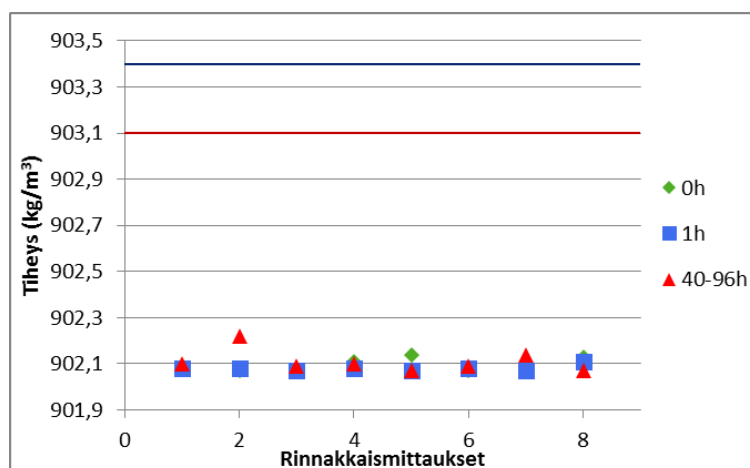
Kuva 24: Polypropeenin A-tuotteen siilonäyte. Punaisella viivalla merkittynä 40–96 h vaakatiheysarvo ja sinisellä viivalla pikatiheysarvo.

5.1.2 Toimivuuden tutkiminen, B-tuote

Taulukossa 2 ja kuvassa 25 on esitetty polypropeenin B-tuotteen mittaukset yhdestä erästä.

Taulukko 2: FTIR-spektrometrin ja vaakatiheyden mittaustulokset, polypropeenin B-tuote.

	Spottinäyte		
	0h	1h	40-96h
	902,09	902,08	902,10
	902,07	902,08	902,22
	902,07	902,07	902,09
	902,11	902,08	902,10
	902,14	902,07	902,07
	902,07	902,08	902,09
	902,08	902,07	902,14
	902,13	902,11	902,07
Keskiarvo	902,10	902,08	902,11
Keskihajonta	0,03	0,01	0,05
Vaakatiheydet:	pikatiheys	903,4	
	40-96 h	903,1	



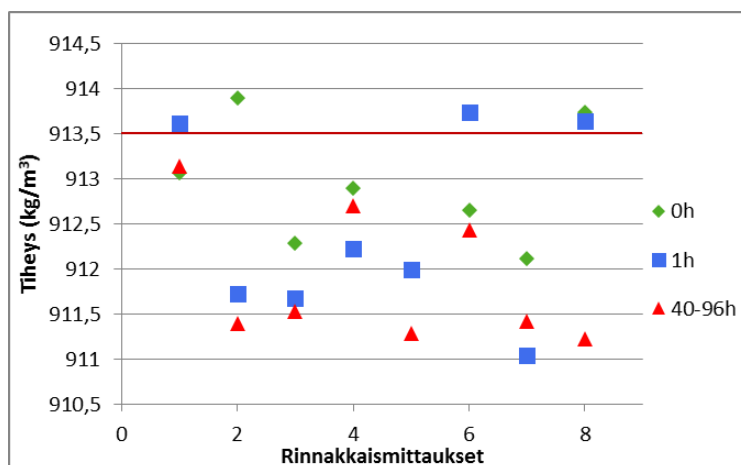
Kuva 25: Polypropeenin B-tuotteen spottinäyte. Punaisella viivalla merkittynä 40–96 h vaakatiheysarvo ja sinisellä viivalla pikatiheysarvo.

5.1.3 Toimivuuden tutkiminen, C-tuote

Taulukossa 3 ja kuvassa 26 on esitetty polypropeenin C-tuotteen mittaukset yhdestä erästä.

Taulukko 3: FTIR-spektrometrin ja vaakatiheyden mittaustulokset, polypropeenin C-tuote.

	Siilonäyte		
	0h	1h	40-96h
	913,07	913,61	913,14
	913,89	911,73	911,40
	912,29	911,68	911,53
	912,89	912,23	912,70
	911,98	911,99	911,29
	912,65	913,74	912,43
	912,12	911,04	911,42
	913,74	913,64	911,22
Keskiarvo	912,83	912,46	911,89
Keskihajonta	0,71	1,05	0,75
Vaakatiheydet:	pikatiheys	913,5	
	40-96 h	913,5	



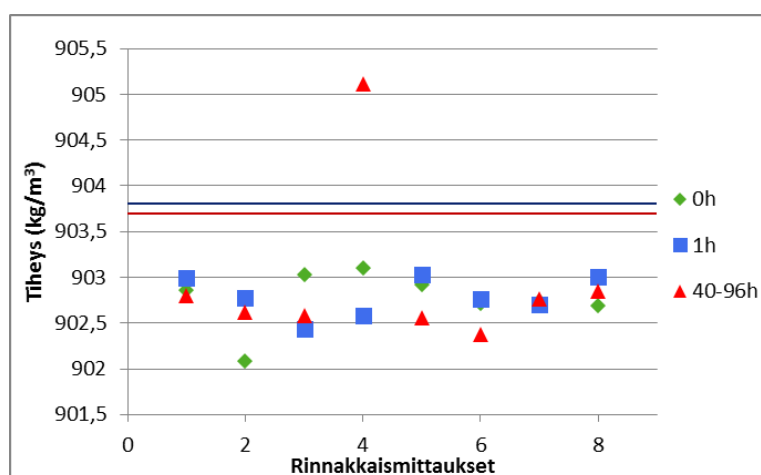
Kuva 26: Polypropeenin C-tuotteen siilonäyte. Punaisella viivalla merkittynä 40–96 h vaakatiheysarvo ja sinisellä viivalla pikatiheysarvo. Tässä kuvassa punainen ja sininen viiva ovat päällekkäin.

5.1.4 Toimivuuden tutkiminen, D-tuote

Taulukossa 4 ja kuvassa 27 on esitetty polypropeenin D-tuotteen mittaukset yhdestä erästä.

Taulukko 4: FTIR-spektrometrin ja vaakatiheyden mittaustulokset polypropeenin D-tuote.

	Spottinäyte		
	0h	1h	40-96h
	902,86	902,99	902,80
	902,09	902,77	902,62
	903,03	902,44	902,58
	903,10	902,58	905,11
	902,92	903,03	902,56
	902,72	902,76	902,38
	902,74	902,70	902,76
	902,69	903,01	902,85
Keskiarvo	902,77	902,79	902,96
Keskihajonta	0,31	0,21	0,88
Vaakatiheydet:	pikatiheys	903,8	
	40-96 h	903,7	



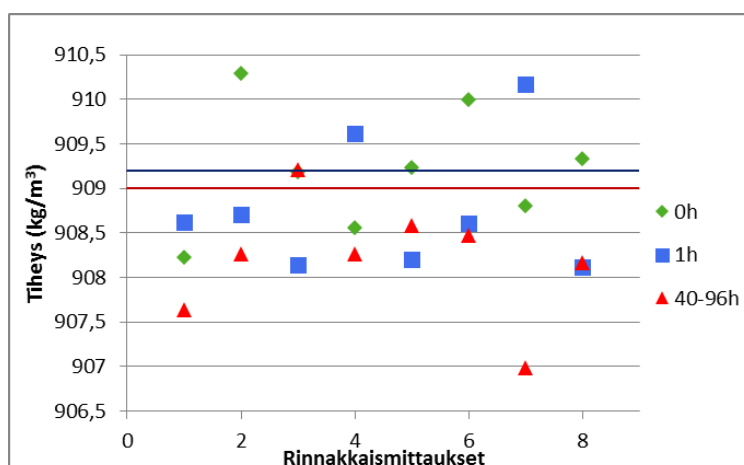
Kuva 27: Polypropeenin D-tuotteen spottinäyte. Punaisella viivalla merkittynä 40–96 h vaakatiheysarvo ja sinisellä viivalla pikatiheysarvo.

5.1.5 Toimivuuden tutkiminen, E-tuote

Taulukossa 5 ja kuvassa 28 on esitetty polypropeenin E-tuotteen mittaukset yhdestä erästä.

Taulukko 5: FTIR-spektrometrin ja vaakatiheyden mittaustulokset, polypropeenin E-tuote.

	Siilonäyte		
	0h	1h	40-96h
	908,22	908,62	907,63
	910,29	908,70	908,26
	909,18	908,14	909,21
	908,56	909,61	908,26
	909,24	908,20	908,58
	909,99	908,61	908,47
	908,80	910,17	906,98
	909,33	908,12	908,17
Keskiarvo	909,20	908,77	908,20
Keskihajonta	0,69	0,74	0,66
Vaakatiheydet:	pikatiheys	909,2	
	40-96 h	909	



Kuva 28: Polypropeenin E-tuotteen siilonäyte. Punaisella viivalla merkittynä 40–96 h vaakatiheysarvo ja sinisellä viivalla pikatiheysarvo.

5.2 Toimivuuden tutkiminen lineaarisella kalibroitisuoralla

Seuraavaksi testattiin infrapunamittauksen toimivuutta lineaarisella BA40hlin-suoralla tuotannon 5:llä eri blokkipolymeerituotteella mittaamalla spottinäytteitä ja siilonäytteitä useista eri eristä. Näytteet valmistettiin pikaprässäyksellä ja tehtiin infrapunaspektrometriset mittaukset 0 h, 1 h ja 40–96 h prässäyksen jälkeen. Lisäksi kahdesta erästä mitattiin 1 vk:n vanhoja näytteitä sekä prässättiin uudet näytteet 1 vk:n kuluttua tuotannosta. Mitattiin kaikista näytteistä 8 rinnakkaisnäytettä. Verrattiin tuloksia vaakatiheystuloksiin, sekä standardin mukaisella 40–96 h vakiointiajalla mitattuun vaakatiheyteen

että pikatiheysmenetelmän (vakiointiaika 1 h ja tiheystulos kertoimella) antamaan tulokseen. Näistä mittauksista on esitetty tässä työssä 1 erä jokaisesta testatusta tuotteesta, ja ne ovat liitteissä 4, 5, 6, 7 ja 8. Selvyyden vuoksi nämä 5 tuotetta on nimetty kirjaimilla A, B, C, D ja E. Mittausten hajontaa kuvaaviin kuvaajiin on merkitty punaisella ja sinisellä viivalla vaakatiheysarvot, joihin infrapunamittauksia verrataan. Punaisella viivalla on merkitty yli 16 h vakioitu vaakatiheysmittaus ja sinisellä pikatiheysmittaus.

5.3 Polypropeenitulosten tarkastelua

Menetelmän toimivuutta polypropeenille tutkittiin suorilla, joilla oli kohtuullinen korrelaatio. Tästä huolimatta mittaustuloksissa oli runsaasti hajontaa, eivätkä ne olleet lähellä vaakatiheysarvoa. Osassa mitatuista eristä tulokset olivat tarkkoja, mutta osassa taas tuloksissa oli runsaasti hajontaa. Polypropeenituotteita pitäisi rajata vielä enemmän omiksi suorikseen, jolloin menetelmä voisi toimia niillä paremmin. Tuotteiden runsaan määrän vuoksi tämä olisi kuitenkin todella työlästä. Taulukossa 6 on esitetty polypropeenituotteiden tulokset käyttäen kalibrintisuorana BA1h-suoraa ja taulukossa 7 samat tulokset käyttäen BA40hlin-suoraa. Polypropeenituloksia ei tarkasteltu tilastollisesti käyttäen t-testejä, koska menetelmien eroavuus nähtiin muutenkin.

Taulukko 6: Polypropeenituotteiden tulokset (keskiarvo ja keskihajonta) käyttäen kalibrointiin BA1h-suoraa.

	Spottinäyte		Siilonäyte		Spottinäyte		Siilonäyte		Spottinäyte		Siilonäyte	
	1. erä				2. erä				3. erä			
	Tuote A											
	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)
0 h	902,17	0,07	902,27	0,06	902,40	0,12			902,25	0,11		
1 h	902,18	0,10	902,29	0,09	902,40	0,10			902,21	0,09		
40-96 h	902,20	0,09	902,14	0,06	902,17	0,09			902,11	0,05		
1 vk, uusi prässäys 0 h									902,24	0,12		
1 vk, uusi prässäys 1 h									902,29	0,08		
1 vk, vanhat näytteet									902,10	0,04		
	Tuote B											
	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)
0 h	902,10	0,03					902,31	0,15	902,43	0,21	902,93	1,86
1 h	902,08	0,01					902,30	0,09	902,44	0,22	902,59	1,01
40-96 h	902,11	0,05					902,18	0,09	902,25	0,11	902,52	1,14
	Tuote C											
	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)
0 h			912,83	0,71			911,91	0,50			912,33	0,47
1 h			912,46	1,06			912,08	0,45			912,58	0,44
40-96 h			911,89	0,75			912,37	0,37			912,70	0,18
1 vk, uusi prässäys 0 h			912,46	0,52								
1 vk, uusi prässäys 1 h			912,48	0,55								
1 vk, vanhat näytteet			912,29	0,72								
	Tuote D											
	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)
0 h	902,77	0,31			902,63	0,21						
1 h	902,79	0,21			902,57	0,20						
40-96 h	902,96	0,88			902,51	0,20						
	Tuote E											
	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)	ka (kg/m ³)	s (kg/m ³)
0 h			909,20	0,69			909,53	0,62			909,71	0,31
1 h			908,77	0,74			908,92	0,47			909,30	0,61
40-96 h			908,20	0,66			908,55	0,66			909,67	0,54
1 vk, uusi prässäys 0 h							909,80	0,90				
1 vk, uusi prässäys 1 h							909,02	0,75				
1 vk, vanhat näytteet							908,75	0,52				

Taulukko 7: Polypropeenituotteiden tulokset (keskiarvo ja keskihajonta) käyttäen kalibrointiin BA40hlin-suoraa.

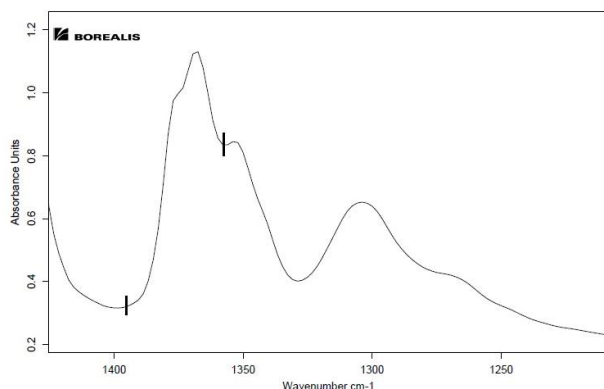
	Spottinäyte		Siilonäyte		Spottinäyte		Siilonäyte		Spottinäyte		Siilonäyte	
	1. erä				2. erä				3. erä			
	Tuote A											
	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)
0 h	901,80	0,67	902,26	0,75	902,82	0,36			902,30	0,49		
1 h	901,90	0,67	902,50	0,32	902,82	0,29			902,10	0,56		
40-96 h	902,03	0,63	901,78	0,44	901,96	0,43			901,44	0,55		
1 vk, uusi prässäys 0 h									902,33	0,41		
1 vk, uusi prässäys 1 h									902,52	0,31		
1 vk, vanhat näytteet									901,43	0,41		
	Tuote B											
	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)
0 h	901,32	0,38					902,43	0,60	902,79	0,59	903,04	2,34
1 h	900,96	0,37					902,45	0,34	902,81	0,61	902,61	1,74
40-96 h	900,46	0,39					901,89	0,50	902,24	0,41	902,12	1,95
	Tuote C											
	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)
0 h			912,58	0,47			911,96	0,35			912,25	0,32
1 h			912,32	0,70			912,07	0,30			912,42	0,30
40-96 h			911,92	0,51			912,28	0,25			912,49	0,13
1 vk, uusi prässäys 0 h			912,33	0,36								
1 vk, uusi prässäys 1 h			912,35	0,38								
1 vk, vanhat näytteet			912,18	0,47								
	Tuote D											
	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)
0 h	903,45	0,93			903,28	0,44						
1 h	903,11	1,70			903,14	0,45						
40-96 h	902,39	2,74			902,96	0,53						
	Tuote E											
	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)	ka (kg/m³)	s (kg/m³)
0 h			910,06	0,52			910,27	0,45			910,41	0,24
1 h			909,73	0,55			909,86	0,37			910,13	0,46
40-96 h			909,27	0,51			909,54	0,52			910,43	0,40
1 vk, uusi prässäys 0 h							910,49	0,63				
1 vk, uusi prässäys 1 h							909,90	0,58				
1 vk, vanhat näytteet							909,72	0,40				

6 Menetelmän kehitys käytännössä polyeteenituotteilla

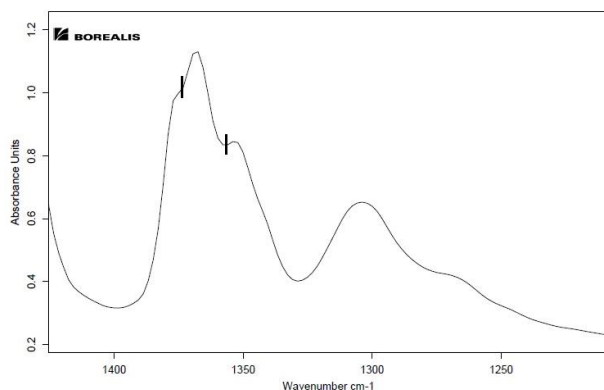
Projektin loppupuolella siirrettiin painopiste polypropeenista polyeteeniin. Polyeteenistä päädyttiin ottamaan tarkasteltavaksi 3 tuotetta, jotka eivät sisällä lisäaineita eivätkä värejä, koska oletettiin niiden häirinneen mittausta polypropeenin kohdalla. Mitattiin 8 eri eristä otettua näytettä näistä 3 polyeteenituotteesta, joiden tiheys on keskenään erilainen. Tehtiin FTIR-mittaukset välittömästi prässäyksen jälkeen, 1 h sekä yli 16 h sen jälkeen. Mitattiin kaikista näytteistä 4 rinnakkaismittausta. Lisäksi mitattiin vaakatiheyksiä 1 h:n kuluttua prässäyksestä ja käytettiin suorien muodostamiseen 1 h:n mittauksesta kertoimen avulla saatua arvoa. Muodostettiin näistä kalibrointisuoria erilaisin integrointiparametrein ja mittaussajankohtien mukaan. Polyeteenituotteilla ei testattu

erilaisen prässäyksen vaikutusta mittaustuloksiin, koska sen vaikutus oli testattu jo polypropeenituotteiden kohdalla.

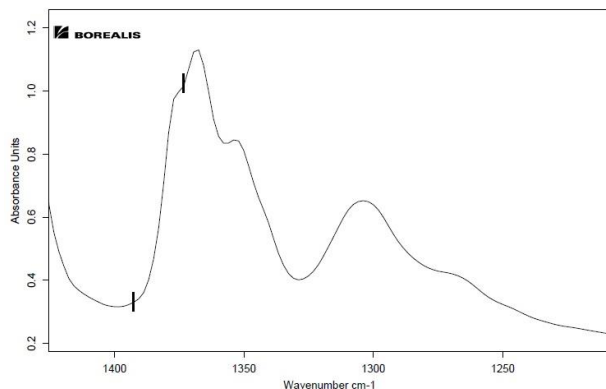
Polyeteenituotteilla saatiin parhaat kalibrointisuorat käyttämällä integroinnissa piikkiä n. 1360 cm^{-1} ja referenssipeakkinä 4330 cm^{-1} . Kokeiltiin tähän erilaisia rajauksia, ottamalla integrointiin mukaan koko piikki tai vain osia siitä. Kuvissa 29, 30 ja 31 on esitetty käytetyt integrointitavat. Näiden kuvissa esitettyjen tapojen lisäksi kokeiltiin integrointia koko piikin alueella, mutta niin ei saatu aivan yhtä hyvää lopputulosta kuin piikkiä rajaamalla. Lisäksi kokeiltiin ottaa referenssiksi yhden piikin sijaan koko referenssialueen piikkiryhmä. Muodostettiin suorat 0 h, 1 h ja yli 16 h vakiointiajoilla kaikilla kolmella piikin integrointitavalla. Kaikissa kalibrointisuorissa on vaak akselilla vaakamenetelmällä saadut tiheysarvot ja pystyakselilla FTIR-menetelmällä saadut arvot.



Kuva 29: Polyeteenin piikin 1360 cm^{-1} ensimmäinen integrointitapa.



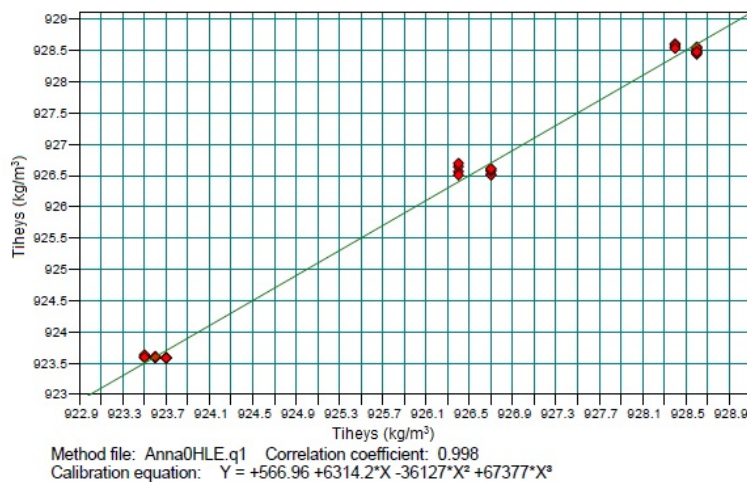
Kuva 30: Polyeteenin piikin 1360 cm^{-1} toinen integrointitapa.



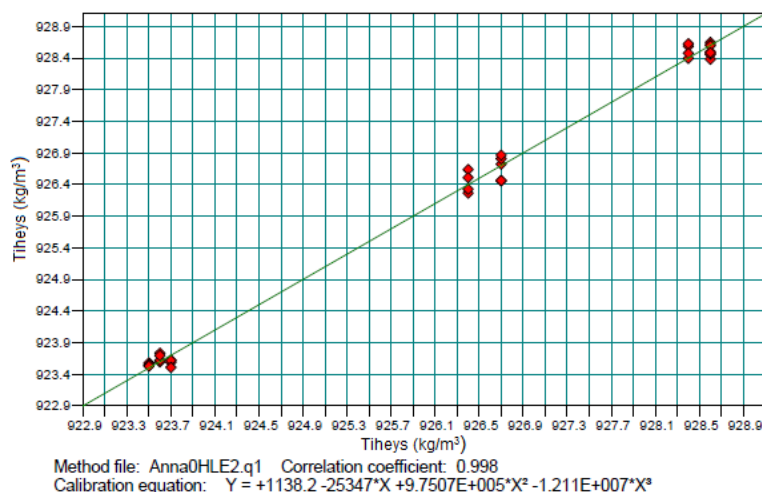
Kuva 31: Polyeteenin piikin 1360 cm^{-1} kolmas integrointitapa.

6.1 Polyeteenituotteet mitattuna erilaisilla vakiointiajoilla

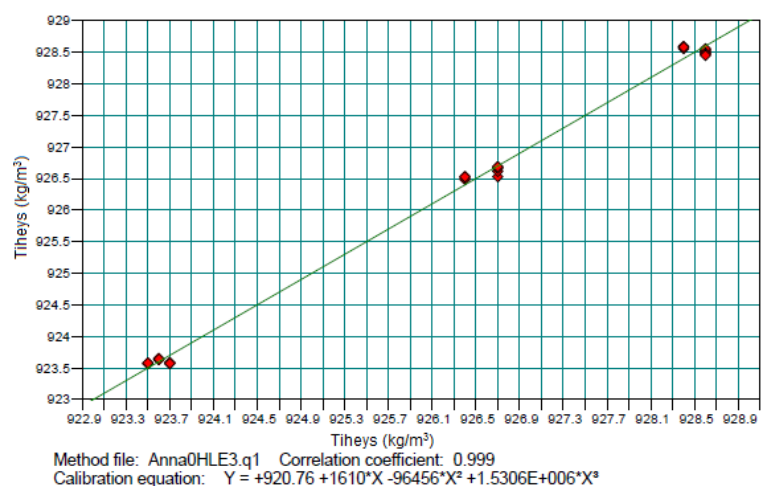
Kuvissa 32, 33 ja 34 on esitetty kolmella erilaisella piikin integroinnilla saadut suorat vakiointiaikana 0 h. Infrapunamittauksista vakiointiajalla 1 h ja yli 16 h aikaansaadut suorat on esitetty liitteissä 9 ja 10. Kaikissa suorissa näytteen integrointitapana on käytetty B:tä ja referenssille tapaa A (liite 1).



Kuva 32: 0hLE-suora. Polyeteenituotteita, integrointitapana käytetty kuvan 29 mukaista integrointia.

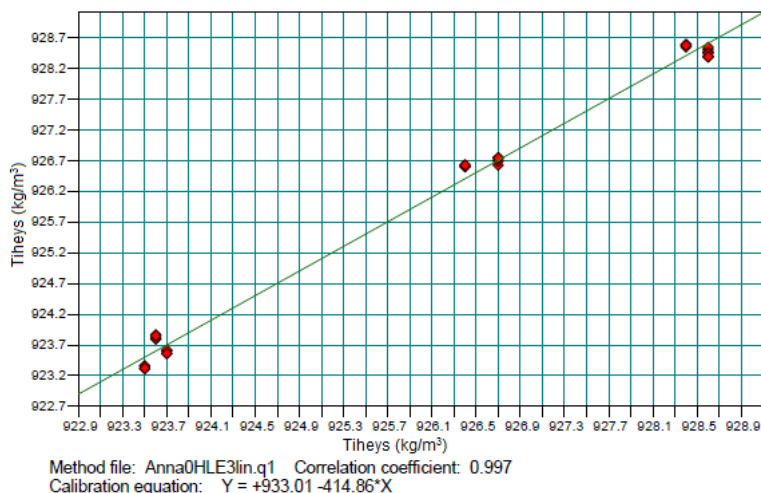


Kuva 33: OhLE2-suora. Polyeteenituotteita, integrointitapana käytetty kuvan 30 mukaista integrointia.



Kuva 34: OhLE3-suora. Polyeteenituotteita, integrointitapana on käytetty kuvan 31 mukaista integrointia.

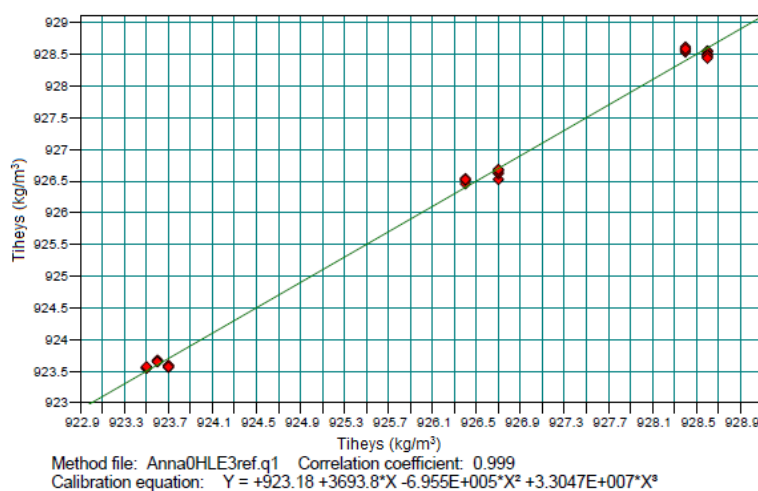
Lisäksi tehtiin muutamia kokeiluja samoilla integrointiparametreilla lineaarisina suorina. Kuvassa 35 on esitetty heti prässäyksen jälkeen mitattuna 3. integrointitavan mukainen suora lineaarisena. 1 h prässäyksen jälkeen mitattu 3. integrointitavan mukainen lineaarinen suora on esitetty liitteessä 11.



Kuva 35: 0hLE3lin-suora. Polyeteenituotteita, integrointitapana kuvan 24 mukainen integrointi. Lineaarinen suoran sovitus.

6.2 Polyeteenituotteet referenssipiikkiä muuttamalla

Testattiin, saadaanko aikaan parempia suoria polyeteenituotteista, jos referenssipiikkiä käytetään yhden piikin sijaan koko referenssialueen piikkiryhmää. Kuvassa 36 on esitetty suora käyttäen referenssinä koko piikkiryhmää. Vastaava suora käyttäen referenssinä yhtä piikkiä on esitetty kuvassa 34. Koko piikkiryhmän integrointiin käytettiin tapaa G ja yksittäisen referenssiapiikin integrointiin tapaa A (liite 1).



Kuva 36: 0hLE3ref-suora. Polyeteenituotteita käyttäen referenssiapiikkinä koko piikkiryhmää.

6.3 Polyeteenituotteiden menetelmän kehityksen lopputulos

Polyeteenituotteista saatiin kaikilla eri vakiointiajoilla ja erilaisilla piikkien integroinneilla hyviä kalibroitaisuuksia korrelaatiokertoimen avulla arvioituna. Lineaariset suorat onnistuivat myös hyvin, joten päädyttiin käyttämään lineaarista suoraa menetelmän testauksessa.

7 Menetelmän toimivuuden tutkiminen polyeteenillä

Infrapunamenetelmän toimivuutta polyeteenille tutkittiin mittaamalla tuotannosta tulleita tuoreita näytteitä polyeteenituotteista. Spektrometrisesti saatuja tuloksia verrattiin sekä 16 h vakioituihin vaakatiheysmittaustuloksiin että kertoimella saatuun vastaavaan vaakatiheysarvoon, joka on mitattu 1 h:n kuluttua prässäyksestä. Verrattiin ovatko FTIR-menetelmällä saadut tulokset vastaavia kuin vaakatiheystulokset.

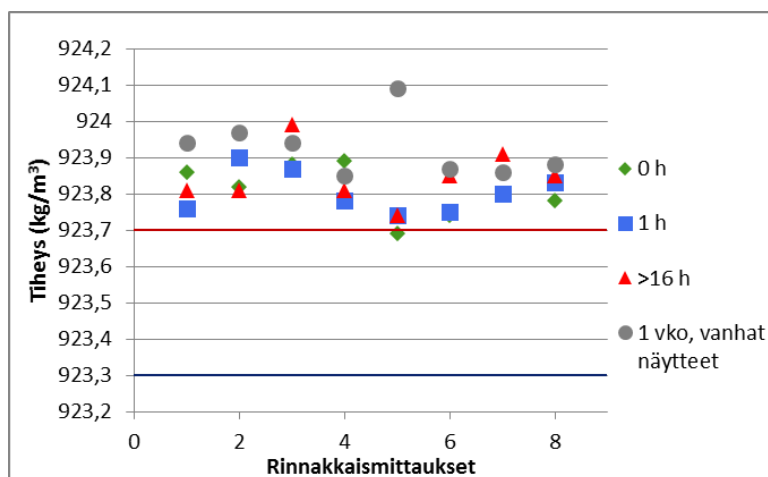
Infrapunamittauksessa käyttöön valittiin lineaarinen kalibroitaisuora OHLE3_lin (kuva 35). Tehtiin FTIR-mittaukset välittömästi prässäyksen jälkeen, 1 h sekä yli 16 h sen jälkeen. Lisäksi muutamilla erillä testattiin, muuttuvatko tiheysarvot jos samat aiemmin prässätyt näytteet mitataan 1 vk:n kuluttua tai jos aiemmin tulleesta pellettinäytteestä prässätään uudet näytteet 1 vk:n kuluttua. Yhdellä kolmesta tuotteesta (tuote 3) vaakatiheysmittaukseen käytettiin vanhennusprässäystä, jolloin tehtiin vaakatiheysmittauksia sekä vanhennusprässäyksellä että tavallisella ja verrattiin infrapunaspektrometrisesti saatuja niihin molempiin. Mittausten hajontaa kuvaaviin kuvaajiin on merkitty punaisella ja sinisellä viivalla normaaliprässäyksellä aikaansaadut vaakatiheysarvot, joihin infrapunamittauksia verrataan. Punaisella on merkitty yli 16 h vakioitu vaakatiheysmittaus ja sinisellä pikatiheysmittaus. Lisäksi keltaisella ja vihreällä viivalla on merkitty vanhennusprässäyksellä saadut vaakatiheysarvot, mikäli sellaisia on tehty. Keltainen viiva on yli 16 h vakioitun vaakatiheysarvon merkinä ja vihreä pikatiheysarvon.

7.1 Menetelmän toimivuus tuotteella polyeteeni 1

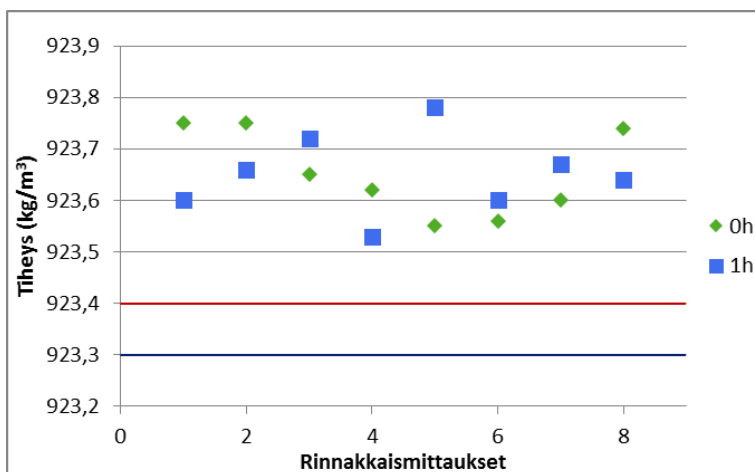
Ensimmäisen testatun polyeteenituotteen tiheys on tuotespesifikaation mukaan 920,0–924,0 kg/m³. Tästä näytteestä tutkittiin 3 erää, ensimmäisen erän tulokset on esitetty taulukossa 8 ja kuvissa 37 ja 38. Toisen erän tulokset ovat liitteessä 12 ja kolmannen erän tulokset liitteessä 13.

Taulukko 8: Polyeteenituote 1, spotti- ja siilonäytemittaustulokset ensimmäisestä erästä.

	Spottinäyte				Siilonäyte	
	0h	1h	>16h	1 vk, vanhat näytteet	0h	1h
	923,86	923,76	923,81	923,94	923,75	923,60
	923,82	923,90	923,81	923,97	923,75	923,66
	923,88	923,87	923,99	923,94	923,65	923,72
	923,89	923,78	923,81	923,85	923,62	923,53
	923,69	923,74	923,74	924,09	923,55	923,78
	923,74	923,75	923,85	923,87	923,56	923,60
	923,80	923,80	923,91	923,86	923,60	923,67
	923,78	923,83	923,85	923,88	923,74	923,64
Keskiarvo	923,81	923,80	923,85	923,93	923,65	923,65
Keskihajonta	0,07	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08
Vaakatiheydet:	pikatiheys	923,3			923,3	
	16 h	923,7			923,4	



Kuva 37: Polyeteenituote 1, ensimmäisen erän spottinäytteen mittausten hajonta. Punaisella viivalla merkittynä vaakatiheysarvo >16 h ja sinisellä pikatiheysarvo.



Kuva 38: Polyeteenituote 1, ensimmäisen erän siilonäytteen mittausten hajonta. Punaisella viivalla merkittynä vaakatiheysarvo >16 h ja sinisellä pikatiheysarvo.

Taulukossa 9 on esitetty kaikkien erien mittaustulokset polyeteenituotteella 1.

Taulukko 9: Polyeteenituotteen 1 mittausten keskiarvot ja keskihajonnat.

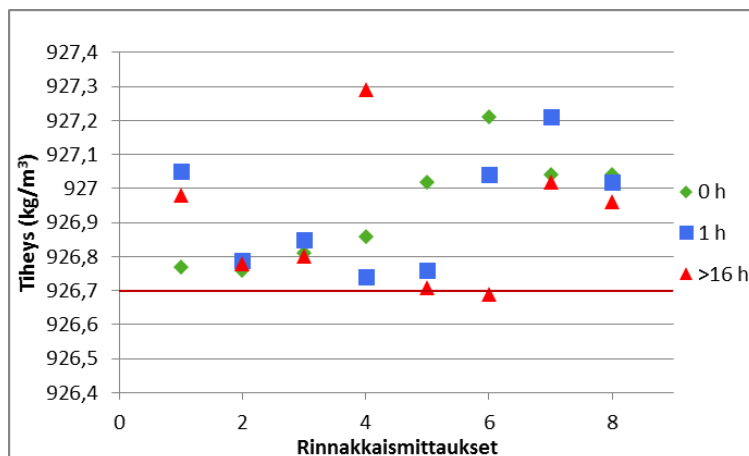
			0 h	1 h	>16 h	1 vk, vanhat näytteet
1. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)	923,81	923,8	923,85	923,93
		s (kg/m ³)	0,07	0,06	0,08	0,08
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	923,65	923,65		
		s (kg/m ³)	0,08	0,08		
2. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)	923,58	923,59		
		s (kg/m ³)	0,04	0,04		
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	923,58	923,58	923,61	
		s (kg/m ³)	0,09	0,08	0,06	
3. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)	923,39	923,38	923,41	
		s (kg/m ³)	0,05	0,06	0,08	
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)		923,71		923,87
		s (kg/m ³)		0,06		0,08

7.2 Menetelmän toimivuus tuotteella polyeteeni 2

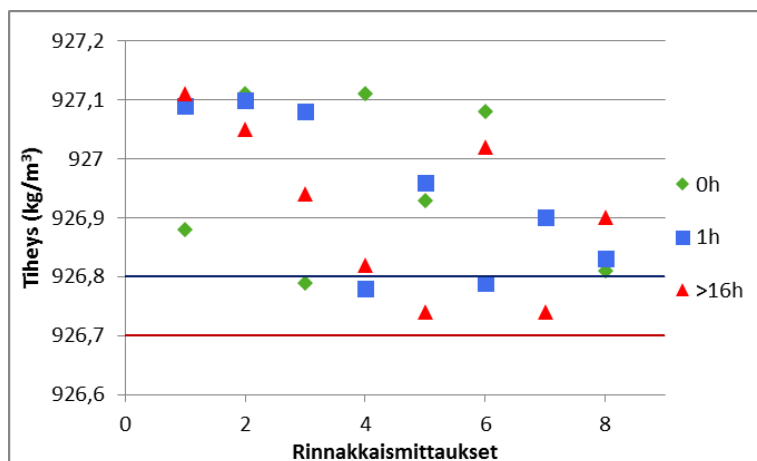
Toisen testatun polyeteenituotteen tiheys on tuotespesifikaation mukaan 925,0–928,0 kg/m³. Tuotteesta mitattiin tuotannossa olevia tuoreita eriä 12 kpl. Taulukossa 10 ja kuvissa 39, 40 ja 41 on esitetty tulokset ensimmäisestä erästä. Muiden erien tulokset ovat liitteissä 14–24.

Taulukko 10: Polyeteenituote 2, ensimmäisen erän spotti- ja siilonäytteiden mittaustulokset.

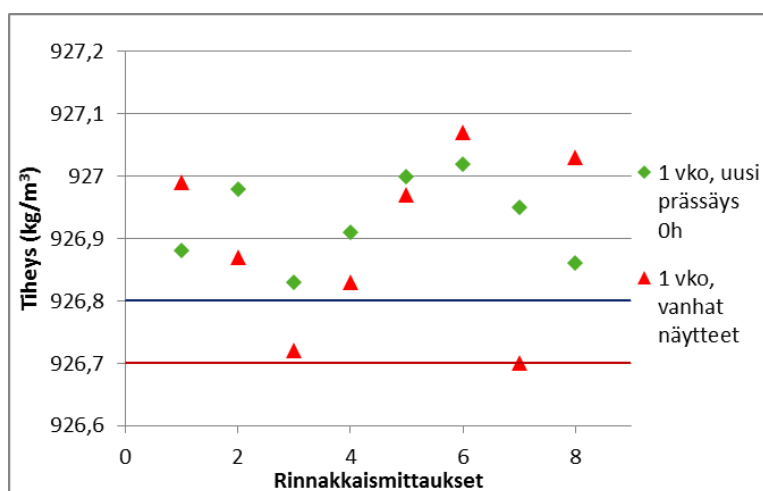
	Spottinäyte			Siilonäyte				
	0h	1h	>16h	0h	1h	>16h	1 vk, uusi prässäys 0h	1 vk, vanhat näytteet
	926,77	927,05	926,98	926,88	927,09	927,11	926,88	926,99
	926,76	926,79	926,78	927,11	927,10	927,05	926,98	926,87
	926,81	926,85	926,80	926,79	927,08	926,94	926,83	926,72
	926,86	926,74	927,29	927,11	926,78	926,82	926,91	926,83
	927,02	926,76	926,71	926,93	926,96	926,74	927,00	926,97
	927,21	927,04	926,69	927,08	926,79	927,02	927,02	927,07
	927,04	927,21	927,02	926,90	926,90	926,74	926,95	926,70
	927,04	927,02	926,96	926,81	926,83	926,90	926,86	927,03
Keskiarvo	926,94	926,93	926,90	926,95	926,94	926,92	926,93	926,90
Keskihajonta	0,16	0,17	0,20	0,13	0,14	0,14	0,07	0,14
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,7		926,8				
	>16 h	926,7		926,7				



Kuva 39: Polyeteenituote 2, ensimmäisen erän spottinäytteen mittausten hajonta. Punaisella viivalla merkittynä vaakatiheysarvo >16 h ja sinisellä pikatiheysarvo. Tässä kuvassa punainen ja sininen viiva ovat päällekkäin.



Kuva 40: Polyeteenituote 2, ensimmäisen erän siilonäytteen mittausten hajonta I. Punaisella viivalla merkittynä vaakatiheysarvo >16 h ja sinisellä pikatiheysarvo.



Kuva 41: Polyeteenituote 2, ensimmäisen erän siilonäytteen mittausten hajonta II. Punaisella viivalla merkittynä vaakatiheysarvo >16 h ja sinisellä pikatiheysarvo.

Polyeteenituotteen 2 FTIR-mittausten keskiarvot ja keskihajonnat jokaisesta erästä on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11: Polyeteenituotteen 2 mittausten keskiarvot ja keskihajonnat.

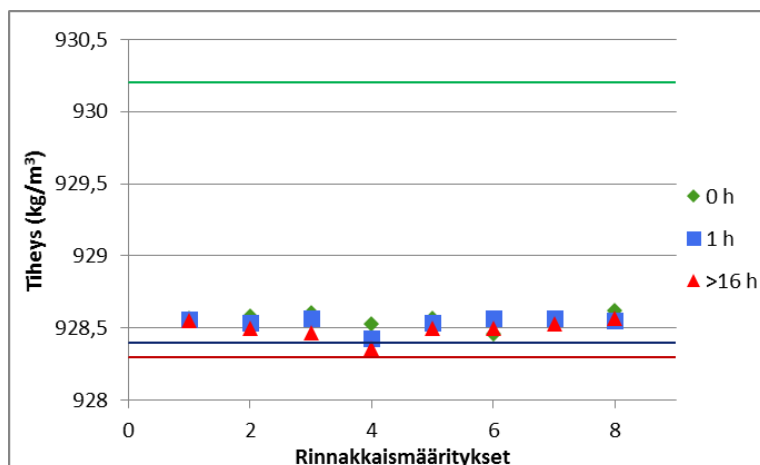
			0 h	1 h	>16 h	1 vk, uusi prässäys 0 h	1 vk, uusi prässäys 1 h	1 vk, vanhat näytteet
1. erä		ka (kg/m ³)	926,94	926,93	926,9			
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,16	0,17	0,2			
		ka (kg/m ³)	926,95	926,94	926,92	926,93		926,9
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,13	0,14	0,14	0,07		0,14
2. erä		ka (kg/m ³)	926,99	926,93	926,9	926,81		926,89
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,21	0,19	0,17	0,04		0,16
		ka (kg/m ³)	926,8	926,8	926,79			
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,03	0,04	0,04			
3. erä		ka (kg/m ³)	926,87	926,83	926,84			
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,07	0,05	0,05			
		ka (kg/m ³)	926,91	926,88	926,85			
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,07	0,07	0,11			
4. erä		ka (kg/m ³)	926,79	926,79	926,76			
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,04	0,04	0,05			
		ka (kg/m ³)	926,83	926,84	926,8			
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,05	0,02	0,04			
5. erä		ka (kg/m ³)	926,79	926,76	926,75			
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,08	0,06	0,05			
		ka (kg/m ³)	926,81	926,77	926,74			
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,08	0,07	0,06			
6. erä		ka (kg/m ³)	926,78	926,74	926,75			
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,09	0,07	0,07			
		ka (kg/m ³)	926,75	926,72	926,68	926,79	926,77	926,67
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,07	0,06	0,07	0,06	0,08	0,05
7. erä		ka (kg/m ³)	926,71	926,66	926,66	926,73	926,73	926,63
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,03	0,02	0,04	0,05	0,04	0,04
		ka (kg/m ³)	926,68	926,66	926,66			
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,06	0,05	0,06			
8. erä		ka (kg/m ³)	926,65	926,62	926,63			
	Spottinäyte	s (kg/m ³)	0,05	0,03	0,04			
		ka (kg/m ³)	926,86	926,84	926,73			
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,05	0,04	0,05			
9. erä		ka (kg/m ³)						
	Spottinäyte	s (kg/m ³)						
		ka (kg/m ³)	926,73	926,71	926,65	926,8	926,87	926,67
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,07	0,06	0,05	0,06	0,04	0,07
10. erä		ka (kg/m ³)						
	Spottinäyte	s (kg/m ³)						
		ka (kg/m ³)	926,81	926,8	926,76	926,86	926,91	926,81
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,07	0,07	0,05	0,1	0,09	0,06
11. erä		ka (kg/m ³)						
	Spottinäyte	s (kg/m ³)						
		ka (kg/m ³)	926,84	926,83	926,77			
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,05	0,04	0,04			
12. erä		ka (kg/m ³)						
	Spottinäyte	s (kg/m ³)						
		ka (kg/m ³)	926,79	926,78	926,75	926,71	926,67	926,84
	Siilonäyte	s (kg/m ³)	0,05	0,04	0,04	0,07	0,06	0,04

7.3 Menetelmän toimivuus tuotteella polyeteeni 3

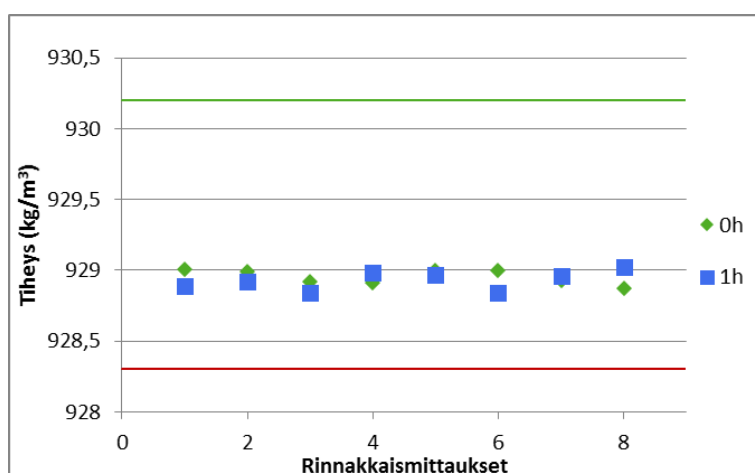
Kolmannen testatun polyeteenituotteen tiheys on tuotespesifikaation mukaan 929,0–931,0 kg/m³. Tuotteesta mitattiin tuotannossa olevia tuoreita eriä 8 kpl. Taulukossa 12 ja kuvissa 42 ja 43 on esitetty tulokset ensimmäisestä erästä. Loppujen erien tulokset ovat liitteessä 25–31. Tällä tuotteella infrapunamittauksista saatuja tuloksia verrattiin sekä normaalisti prässättyihin vaakatiheysmittauksiin että vanhennusprässättyihin. Tämän tuotteen kolmannen erän spottinäytteen kohdalla tutkittavia rinnakkaismittauksia oli vain 7.

Taulukko 12: Polyeteenituote 3, ensimmäisen erän spotti- ja siilonäytteiden mittaustulokset.

	Spottinäyte			Siilonäyte	
	0h	1h	>16h	0h	1h
	928,57	928,56	928,55	929,01	928,89
	928,58	928,54	928,50	928,99	928,92
	928,61	928,57	928,47	928,92	928,84
	928,53	928,43	928,36	928,91	928,98
	928,57	928,54	928,50	929,00	928,97
	928,46	928,57	928,50	929,00	928,84
	928,54	928,57	928,53	928,93	928,96
	928,62	928,55	928,57	928,87	929,02
Keskiarvo	928,56	928,54	928,50	928,95	928,93
Keskihajonta	0,05	0,05	0,06	0,05	0,07
		normaali-prässäys	vanhennus-prässäys	normaali-prässäys	vanhennus-prässäys
Vaakatiheydet:	pikatiheys	928,4	930,2		930,2
	>16 h	928,3		928,3	



Kuva 42: Polyeteenituote 3, ensimmäisen erän spottinäytteen mittausten hajonta. Punaisella viivalla merkittynä vaakatiheysarvo normaaliprässäyksellä >16 h ja sinisellä pikatiheysarvo. Vihreällä viivalla merkittynä vanhennusprässäys pikatiheysarvo.



Kuva 43: Polyeteenituote 3, ensimmäisen erän siilonäytteen mittausten hajonta. Punaisella viivalla merkittynä vaakatiheysarvo normaaliprässäyksellä >16 h. Vihreällä viivalla merkittynä vanhennusprässäys pikatiheysarvo.

Polyeteenituotteen 3 mittaustulokset kaikista eristä on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13: Polyeteenituotteen 3 mittausten keskiarvot ja keskihajonnat.

			0 h	1 h	>16 h	1 vk, vanhat näytteet
1. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)	928,56	928,54	928,5	
		s (kg/m ³)	0,05	0,05	0,06	
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,95	928,93		
		s (kg/m ³)	0,05	0,07		
2. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)				
		s (kg/m ³)				
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,96	928,93	928,68	928,77
		s (kg/m ³)	0,09	0,09	0,07	0,06
3. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)	928,65	928,63	928,61	928,7
		s (kg/m ³)	0,06	0,05	0,04	0,05
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,77	928,74	928,72	928,77
		s (kg/m ³)	0,06	0,09	0,08	0,04
4. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)				
		s (kg/m ³)				
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,63	928,61	928,56	
		s (kg/m ³)	0,04	0,04	0,04	
5. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)				
		s (kg/m ³)				
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,69	928,66	928,64	
		s (kg/m ³)	0,05	0,03	0,03	
6. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)				
		s (kg/m ³)				
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,71	928,66	928,67	
		s (kg/m ³)	0,06	0,06	0,05	
7. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)				
		s (kg/m ³)				
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,61	928,58		
		s (kg/m ³)	0,05	0,05		
8. erä	Spottinäyte	ka (kg/m ³)				
		s (kg/m ³)				
	Siilonäyte	ka (kg/m ³)	928,6	928,58		
		s (kg/m ³)	0,07	0,06		

7.4 Polyeteenitulosten tarkastelua

Kahden ensimmäisen polyeteenituotteen infrapuna- ja vaakatiheysmittaukset olivat hyvin lähellä toisiaan. Mittausten hajonta oli myös vähäistä. Kolmannen polyeteenituotteen infrapunamittaukset olivat samankaltaisia kuin normaaliprässäyksellä saadut vaa-

katiheysarvot. Vanhennusprässäystä käytettäessä vaakatiheysarvot taas olivat n. 1,5 kg/m³ korkeampia kuin infrapunamittauksella saadut arvot. Kaikissa mittauksissa oli nähtävissä, että FTIR-mittauksella saadut tulokset ovat hieman isompia kuin vaakatiheydellä saadut. Jatkossa voisi infrapunamittauksen kalibroitisuuden yrittää tehdä käyttämällä kolmannelle tuotteelle vanhennusprässättyä vaakatiheysarvoa. Jos suoran saisi tällä tavoin onnistumaan, saisi infrapunamittauksella todennäköisesti samansuuruisia arvoja kuin vaakatiheydellä myös tälle tuotteelle.

Tarkasteltiin vaakatiheys- ja FTIR-menetelmien välistä eroa käyttämällä mittarina t-testiä. Tehtiin t-testejä polyeteenituotteilla 1 ja 2. Tuotetta 3 ei tutkittu tilastollisesti, koska menetelmän ero vanhennusprässätystä vaakatiheysarvosta nähtiin muutenkin. T-testeissä vertailuarvona käytettiin standardin mukaisella vakiointiajalla (>16 h) saatua vaakatiheysarvoa, jos sellaista ei ollut mitattu, jätettiin t-testi tekemättä. FTIR-mittauksista vertailuun käytettiin välittömästi prässäyksen jälkeen (0 h) mitattuja FTIR-arvoja. Tämä valikoitui vertailuun, koska vakiointiajoilla ei ollut merkittävää eroa ja laboratoriotyössä tultaisiin todennäköisesti käyttämään välitöntä mittaamista. Taulukossa 14 ovat t-testiarvot taulukkoarvoineen 95 %:n luottamustasolla. T-testien perusteella FTIR- ja vaakatiheysmittausten välillä on merkitsevää eroa 95 %:n luottamustasolla.

$$T - \text{laskettu} = \frac{|mittausten \text{ keskiarvo} - \text{vertailuarvo}|}{\text{mittausten keskihajonta} \times \sqrt{\text{mittausten lukumäärä}}}$$

Taulukko 14: Polyeteenituotteiden 1 ja 2 t-testien lukuarvot.

Polyeteeni- tuote	Erä	Vaihe	Mittausten keskiarvo	Mittausten keskihajonta	Vertailu- arvo	n	t-laskettu	t-taulukko
1	1	Spottinäyte	923,81	0,07	923,70	8	4,4447	2,3646
		Siilonäyte	923,65	0,08	923,40	8	8,8388	2,3646
	2	Spottinäyte	923,58	0,04	923,40	8	12,7279	2,3646
		Siilonäyte	923,58	0,09	923,40	8	5,6569	2,3646
	3	Spottinäyte	923,39	0,05	923,20	8	10,7480	2,3646
		Siilonäyte						
2	1	Spottinäyte	926,94	0,16	926,70	8	4,2426	2,3646
		Siilonäyte	926,95	0,13	926,70	8	5,4393	2,3646
	2	Spottinäyte	926,99	0,21	926,40	8	7,9465	2,3646
		Siilonäyte	926,80	0,03	926,70	8	9,4281	2,3646
	3	Spottinäyte	926,87	0,07	927,00	8	5,2528	2,3646
		Siilonäyte	926,91	0,07	926,70	8	8,4853	2,3646
	4	Spottinäyte	926,79	0,04	926,60	8	13,4350	2,3646
		Siilonäyte	926,83	0,05	926,70	8	7,3539	2,3646
	5	Spottinäyte	926,79	0,08	926,50	8	10,2530	2,3646
		Siilonäyte	926,81	0,08	926,70	8	3,8891	2,3646
	6	Spottinäyte	926,78	0,09	926,70	8	2,5142	2,3646
		Siilonäyte	926,75	0,07	926,50	8	10,1015	2,3646
	7	Spottinäyte						
		Siilonäyte	926,68	0,06	926,60	8	3,7712	2,3646
	8	Spottinäyte	926,65	0,05	926,70	8	2,8284	2,3646
		Siilonäyte	926,86	0,05	926,60	8	14,7078	2,3646
	9	Spottinäyte						
		Siilonäyte	926,73	0,07	926,50	8	9,2934	2,3646
	10	Spottinäyte						
		Siilonäyte	926,81	0,07	926,60	8	8,4853	2,3646
	11	Spottinäyte						
		Siilonäyte	926,84	0,05	926,80	8	2,2627	2,3646
	12	Spottinäyte						
		Siilonäyte	926,79	0,05	926,70	8	5,0912	2,3646

8 Yhteenveto

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää polyolefiinien tiheyden määrittämiseen vaakatiheysmenetelmää nopeampi ja helpompi menetelmä käyttäen FTIR-spektrometriaa. Tehtiin mittauksia polypropeeni- ja polyeteenituotteista ja niiden avulla selvitettiin mitausten optimiolosuhteita ja näytteiden esikäsittelytapoja. Lopuksi menetelmää testattiin toimintaan ja verrattiin tuloksia vaakatiheysmenetelmällä saatuihin tuloksiin.

Polypropeenituotteilla menetelmän testauksessa ei saatu riittävän tarkkoja eikä toistettavia tuloksia. FTIR-mittausta todennäköisesti häiritsivät lisäaineet ja värit. Vaikka mitattu kalibrointisuora oli suhteellisen hyvä korrelaatioltaan, testimitausten arvot vaihte-

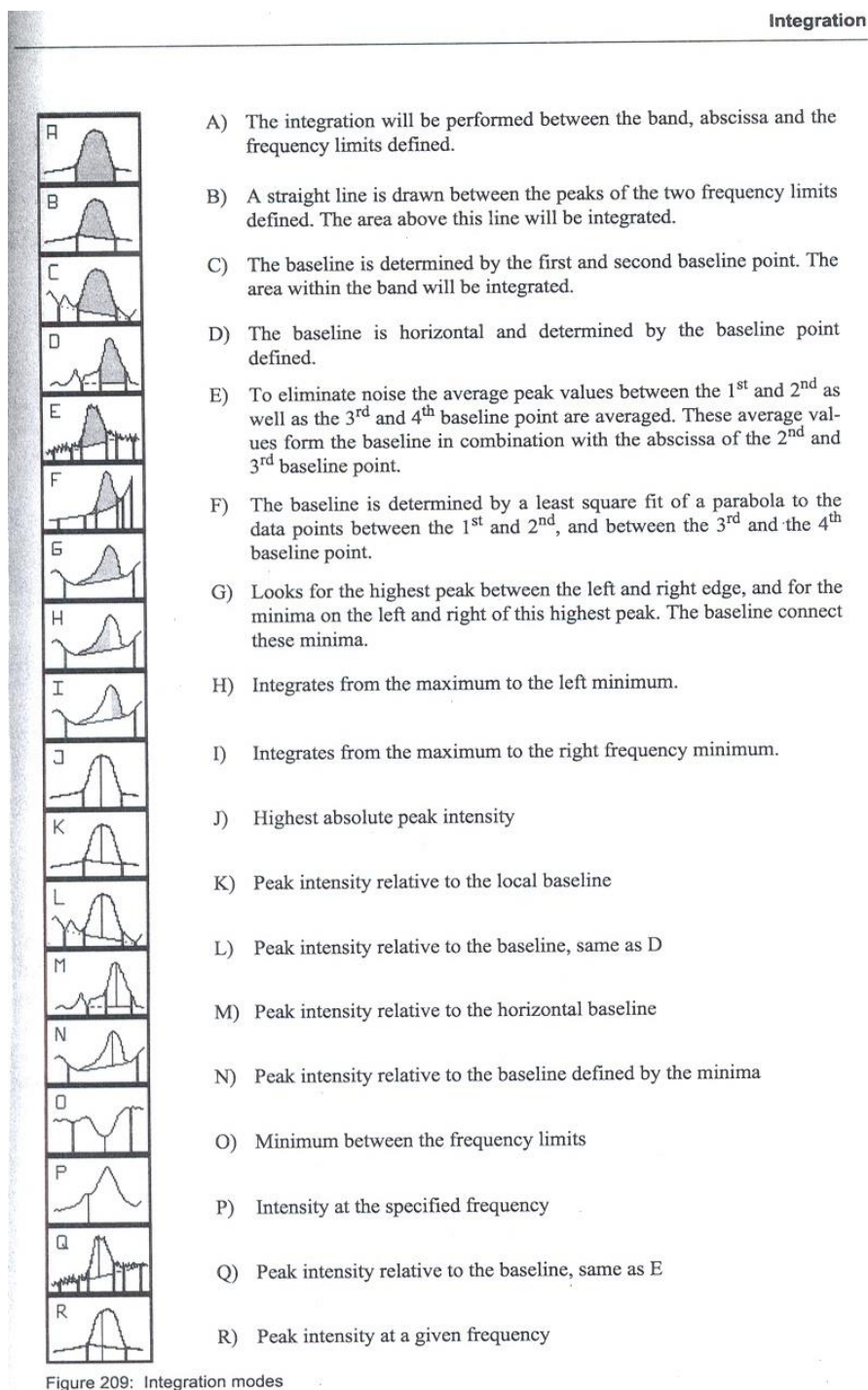
livat runsaasti. Polypropeenin mittaus FTIR-spektrometriallla vaatii vielä runsaasti lisää tutkimista. Polypropeenimittauksissa kuitenkin selvisi, ettei pidemmästä prässäysohjelmasta esikäsittelynä ole hyötyä mittaukseen. Toistettavampia mittauksia saadaan prässäämällä tuotteet pikaprässillä. Yhtenä syynä prässäyksen parempaan onnistumiseen pikaprässillä voisi olla FTIR-näytteiden pieni määrä. Ohjelmoitavan prässin painavilla prässilevyillä ja pidemmillä prässäysohjelmilla oli FTIR-näytteissä nähtävissä epätasaisuutta näytelevyissä. Tämä voi lisätä mittausten hajontaa.

Polyeteenillä saatiin lisääaineettomista ja värittömistä tuotteista hyvät kalibrintisuorat ja kalibrintisuurien pohjalta tehdyt testimittaukset osoittivat menetelmän olevan riittävän toistettava ja tarkka. Tilastollisten testien perusteella vaakatiheys- ja FTIR-menetelmien välillä kuitenkin on eroa. FTIR-menetelmällä mittausten hajonta oli pienempää kuin vertailuun käytetyn vaakatiheysmenetelmän hajonta. Huomattiin myös, ettei mittauksen kannalta ole oleellista, millaisella vakiointiajalla mittaus suoritettiin. Tämä oli tärkeä tieto menetelmän käytettävyyden kannalta.

Lähteet

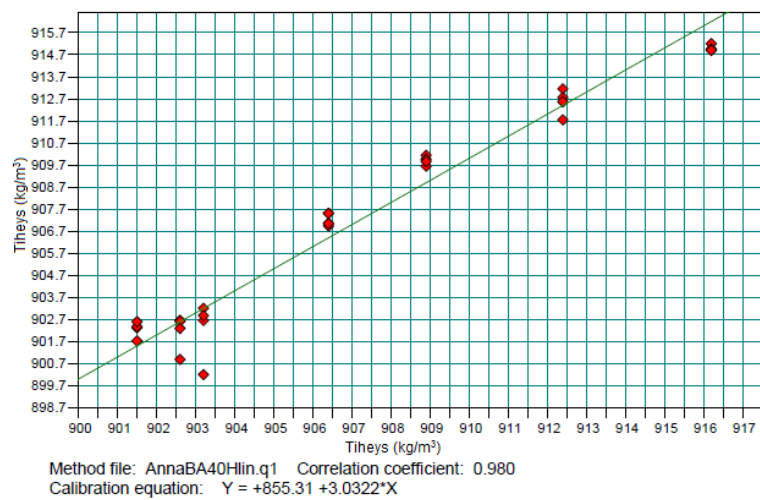
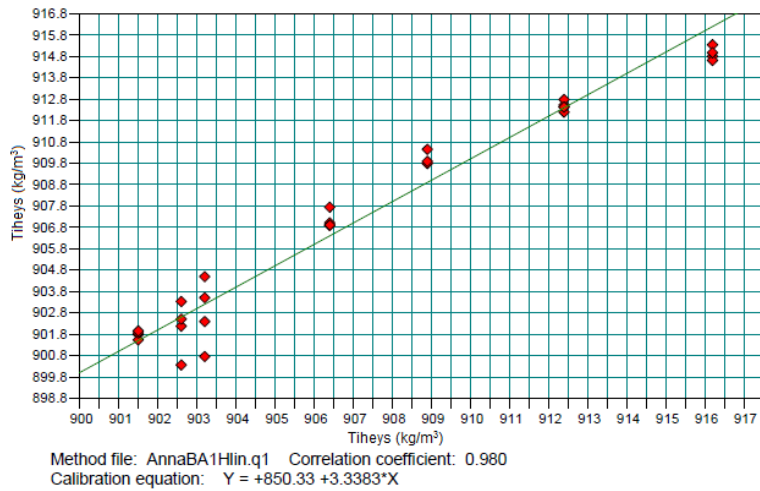
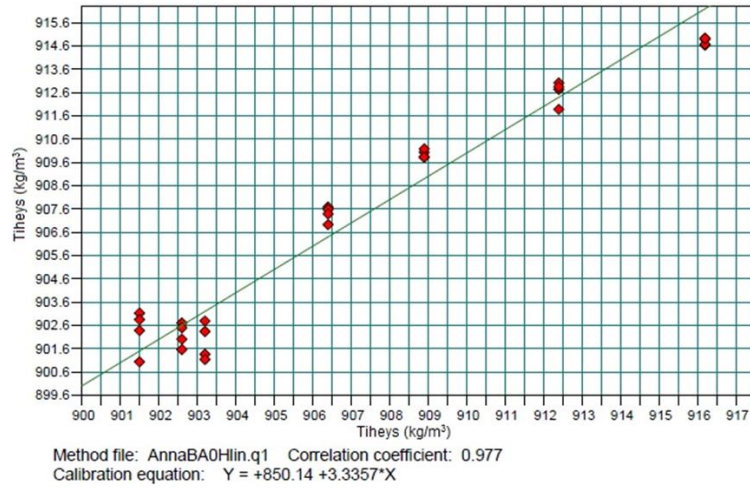
- 1 Höök, Tuula. Polymeerimateriaalit. 12.1.2010. Tampereen teknillinen yliopisto. www.valuatlas.fi/tietomat/docs/mould_injmoulding_materials_FI.pdf. Verkko-dokumentti. Luettu 10.8.2013.
- 2 Seppälä, Jukka. 2005. Polymeeriteknologian perusteet. 5. painos. Helsinki: Hakapaino Oy.
- 3 Järvinen, Pasi. 2008. Uusi muovitieto. Porvoo: WS Bookwell Oy.
- 4 ISO 1183-1 standardi. Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics. Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method.
- 5 ISO 1183-2 standardi. Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics. Part 2: Density gradient column method.
- 6 Wunderlich, Bernhard. 1973. Macromolecular Physics. New York, London: Academic Press.
- 7 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita.
- 8 BTM14424 Tiheyden määrittäminen polyolefiineista – Vaakamenetelmä. Menetelmäohje.
- 9 BTM14435 Näytelevyjen valmistus prässäämällä. Menetelmäohje.
- 10 ISO 1872-2 standardi. Plastics – Polyethylene (PE) moulding and extrusion materials. Part 2: Preparation of test specimens and determination of properties.
- 11 ISO 1872-3 standardi. Plastics – Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials. Part 2: Preparation of test specimens and determination of properties.

Bruker Quantitative-ohjelman integrointitavat

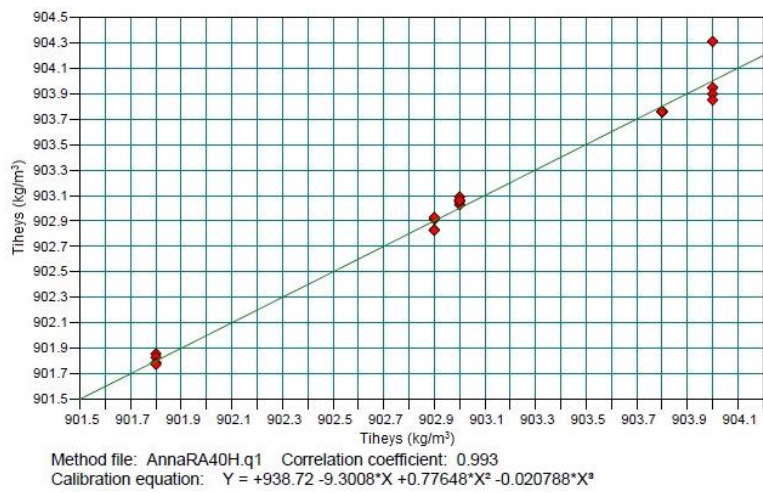
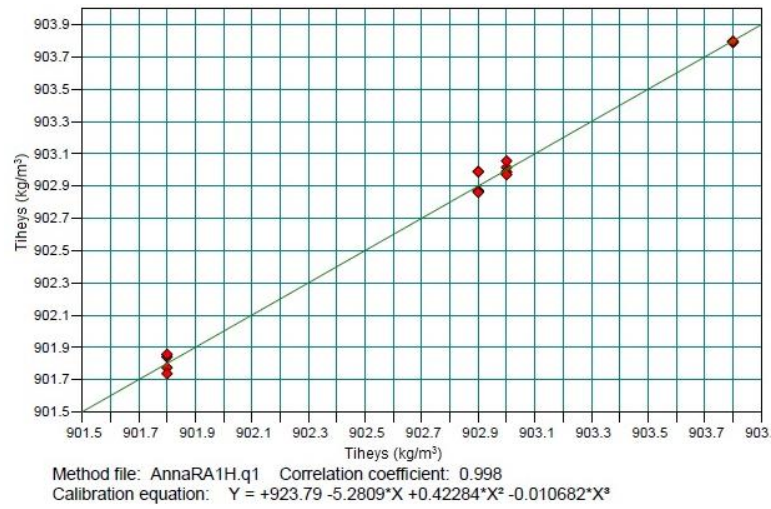


Lähde: OPUS Spectroscopy Software Version 6. Manual 1. Application and Measurement Software, reference manual. Bruker Optics.

Polypropeenin blokkipolymeerituotteiden lineaariset kalibrointisuorat vakiointiajoilla 0, 1 ja 40–96 h

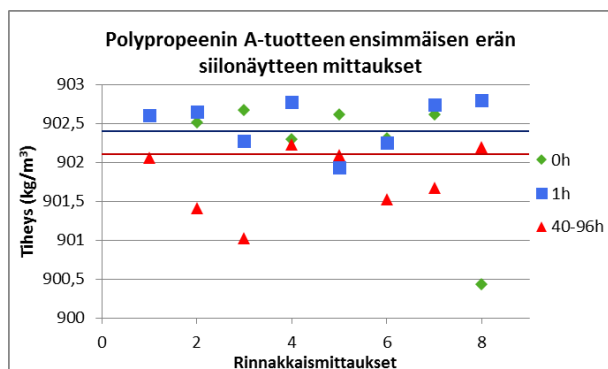
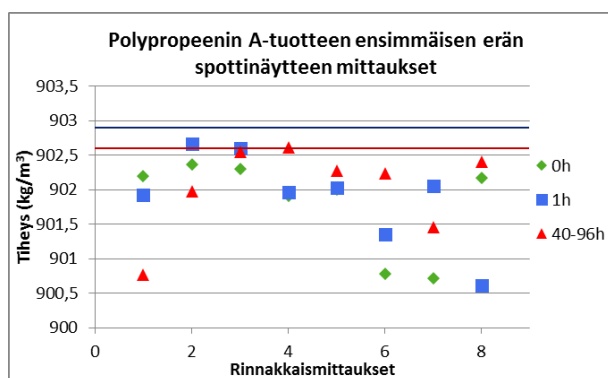


Randompolymeerituotteiden kalibrointisuorat vakiointiajoilla 1 h ja 40 h.



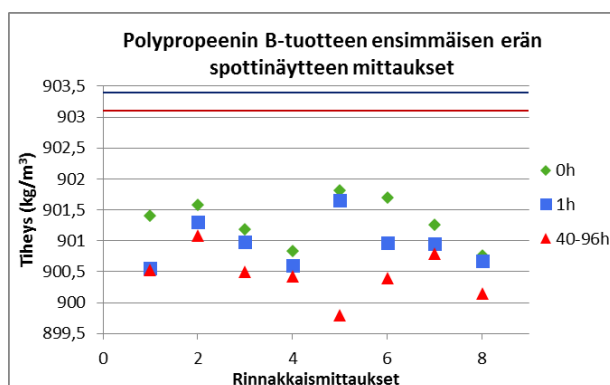
Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeeri-tuotteella, A-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

	Spottinäyte			Siilonäyte		
	0h	1h	40-96h	0h	1h	40-96h
	902,19	901,92	900,77	902,59	902,60	902,06
	902,36	902,67	901,97	902,51	902,65	901,41
	902,30	902,60	902,55	902,67	902,28	901,02
	901,91	901,96	902,61	902,30	902,78	902,23
	902,00	902,03	902,28	902,61	901,93	902,09
	900,78	901,35	902,23	902,31	902,25	901,53
	900,71	902,05	901,45	902,61	902,74	901,67
	902,17	900,61	902,40	900,44	902,80	902,19
Keskiarvo	901,80	901,90	902,03	902,26	902,50	901,78
Keskihajonta	0,67	0,66	0,63	0,75	0,31	0,44
Vaakatiheydet:	pikatiheys	902,9			902,4	
	40-96 h	902,6			902,1	



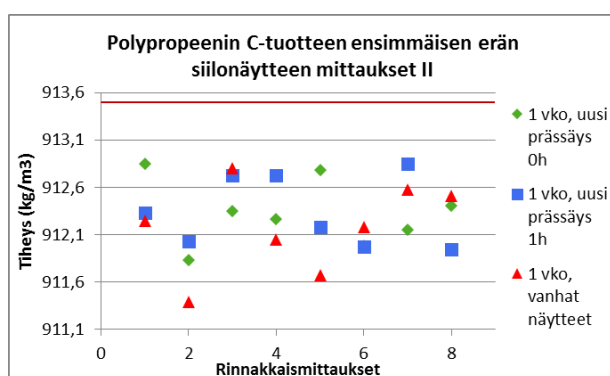
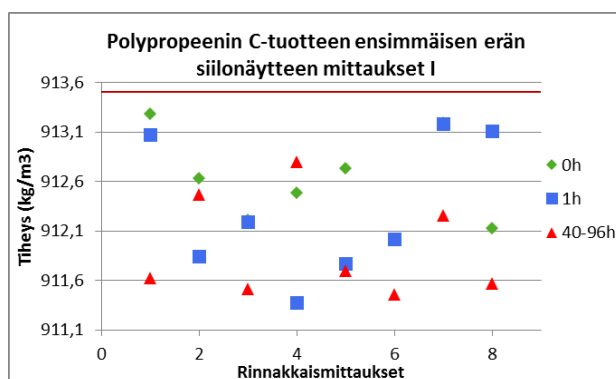
Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeeri-tuotteella, B-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

	Spottinäyte		
	0h	1h	40-96h
	901,41	900,56	900,53
	901,58	901,31	901,08
	901,19	900,98	900,5
	900,84	900,6	900,43
	901,82	901,65	899,79
	901,7	900,97	900,39
	901,26	900,95	900,79
	900,76	900,67	900,15
Keskiarvo	901,32	900,96	900,46
Keskihajonta	0,38	0,37	0,39
Vaakatiheydet:	pikatiheys	903,4	
	40-96 h	903,1	



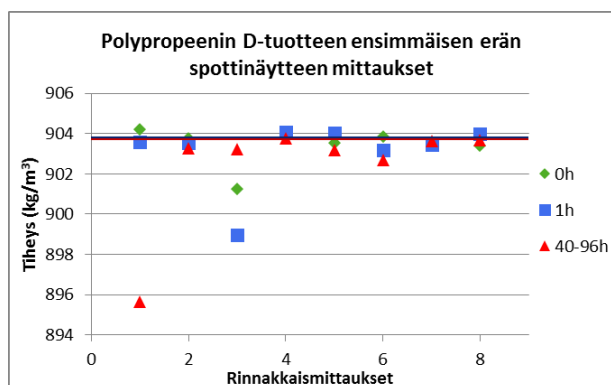
Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeeri-tuotteella, C-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

	Siilonäyte					
	0h	1h	40-96h	1 vk, uusi prässäys 0h	1 vk, uusi prässäys 1 h	1 vk, vanhat näytteet
	913,28	913,07	911,62	912,85	912,33	912,25
	912,63	911,84	912,47	911,83	912,03	911,39
	912,21	912,19	911,51	912,35	912,73	912,8
	912,49	911,38	912,8	912,26	912,73	912,05
	912,73	911,77	911,7	912,78	912,18	911,67
	912,01	912,02	911,46	911,98	911,97	912,18
	913,19	913,18	912,26	912,15	912,85	912,58
	912,13	913,11	911,57	912,41	911,94	912,51
Keskiarvo	912,58	912,32	911,92	912,33	912,35	912,18
Keskihajonta	0,47	0,70	0,51	0,36	0,37	0,47
Vaakatiheydet:	pikatiheys	913,5				
	40-96 h	913,5				



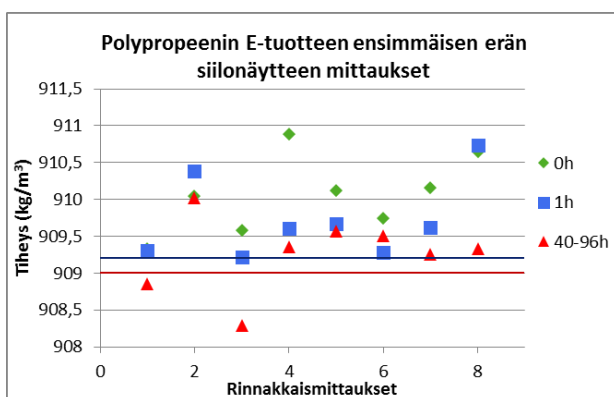
Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeeri-tuotteella, D-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

	Spottinäyte		
	0h	1h	40-96h
	904,2	903,58	895,66
	903,76	903,54	903,28
	901,26	898,98	903,22
	904,06	904,1	903,77
	903,53	904,04	903,16
	903,87	903,19	902,7
	903,49	903,44	903,62
	903,42	904,01	903,67
Keskiarvo	903,45	903,11	902,39
Keskihajonta	0,93	1,70	2,74
Vaakatiheydet:	pikatiheys	903,8	
	40-96 h	903,7	

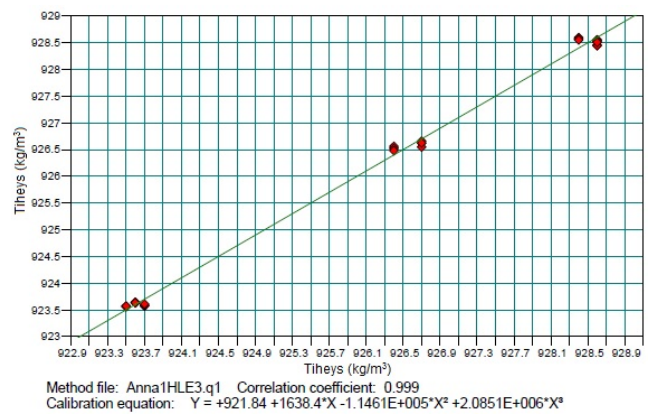
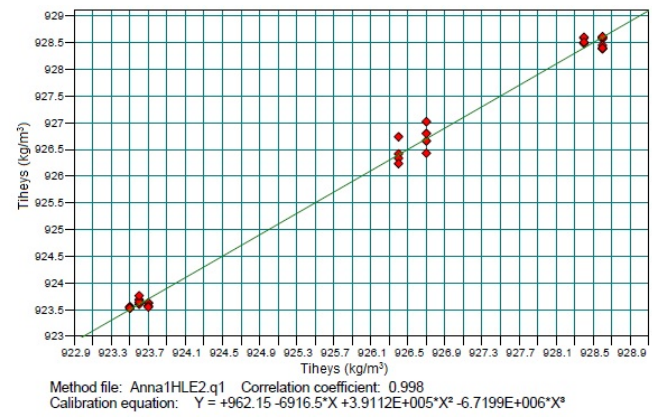
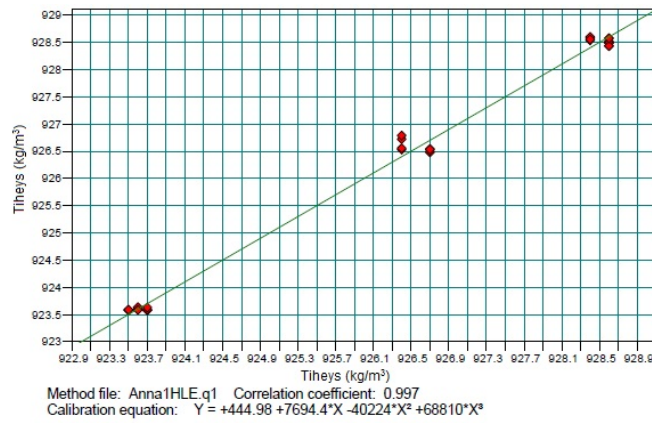


Polypropeenin BA40hlin-suoran toimivuuden testaus polypropeenin blokkipolymeeri-tuotteella, E-tuotteen ensimmäisen erän mittaustulokset

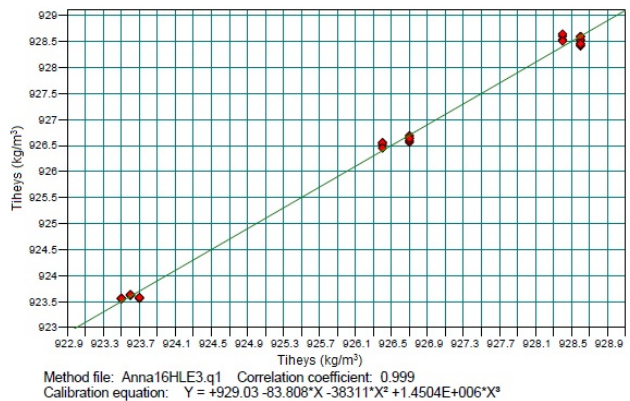
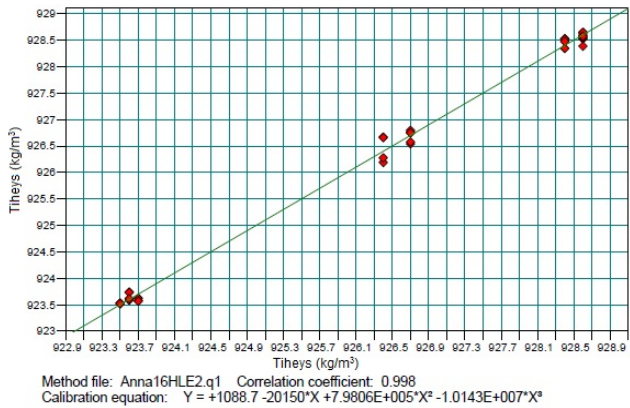
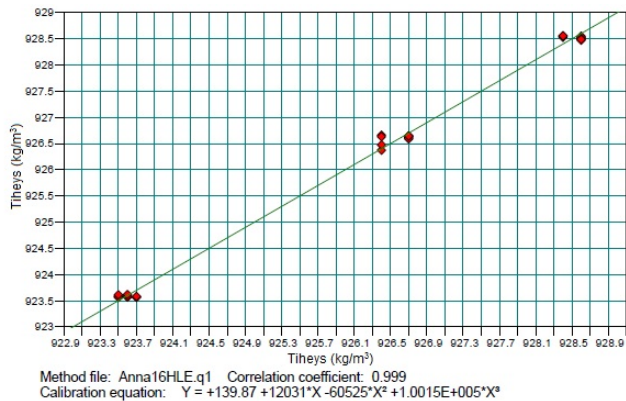
	Siilonäyte		
	0h	1h	40-96h
	909,33	909,31	908,86
	910,04	910,38	910,02
	909,58	909,22	908,29
	910,88	909,61	909,36
	910,12	909,67	909,57
	909,75	909,28	909,5
	910,16	909,62	909,25
	910,65	910,74	909,33
Keskiarvo	910,06	909,73	909,27
Keskihajonta	0,52	0,55	0,51
Vaakatiheydet:	pikatiheys:	909,2	
	40-96 h	909,0	



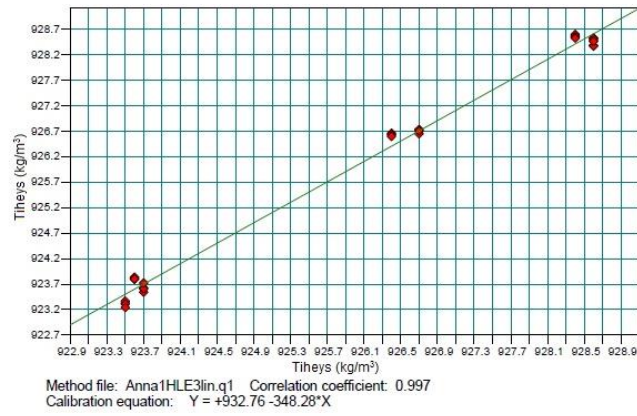
Polyeteenituotteiden kalibrointisuorat erilaisilla integrointitavoilla vakiointiaikana 1 h



Polyeteenituotteiden kalibrointisuorat erilaisilla integrointitavoilla vakiointiaikana 16 h

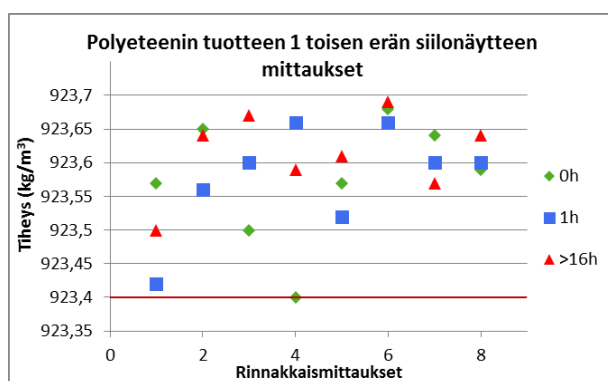
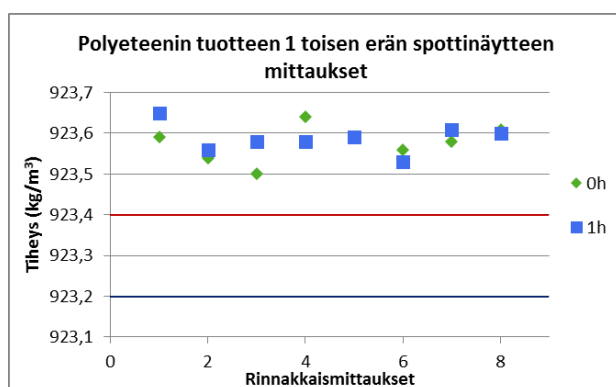


Polyeteenituotteiden lineaarinen kalibrointisuora integrointitapana, kuvan 28 mukainen integrointi



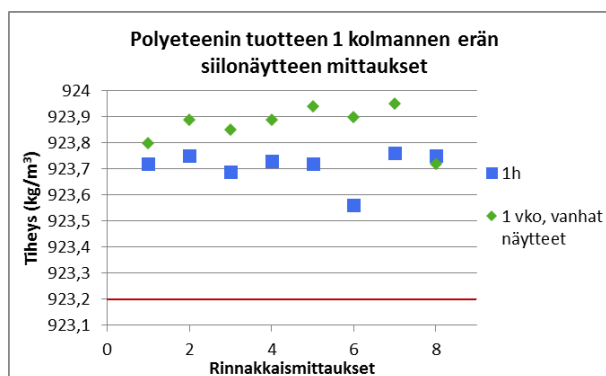
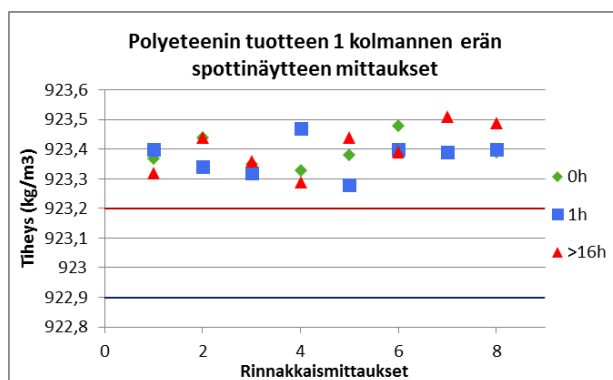
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 1, toinen erä

	Spottinäyte		Siilonäyte		
	0h	1h	0h	1h	>16h
	923,59	923,65	923,57	923,42	923,50
	923,54	923,56	923,65	923,56	923,64
	923,50	923,58	923,50	923,60	923,67
	923,64	923,58	923,40	923,66	923,59
	923,59	923,59	923,57	923,52	923,61
	923,56	923,53	923,68	923,66	923,69
	923,58	923,61	923,64	923,60	923,57
	923,61	923,60	923,59	923,60	923,64
Keskiarvo	923,58	923,59	923,58	923,58	923,61
Keskihajonta	0,04	0,04	0,09	0,08	0,06
Vaakatiheydet:	pikatiheys	923,2	923,4		
	>16 h	923,4	923,4		



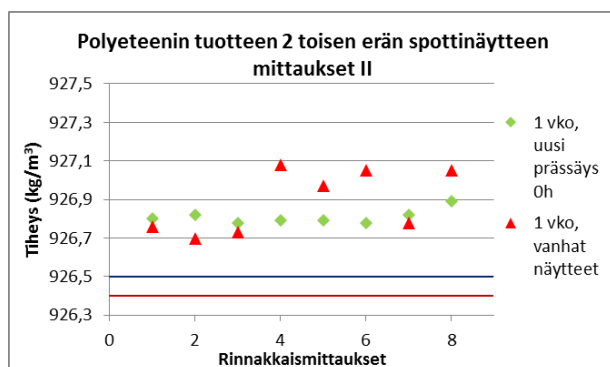
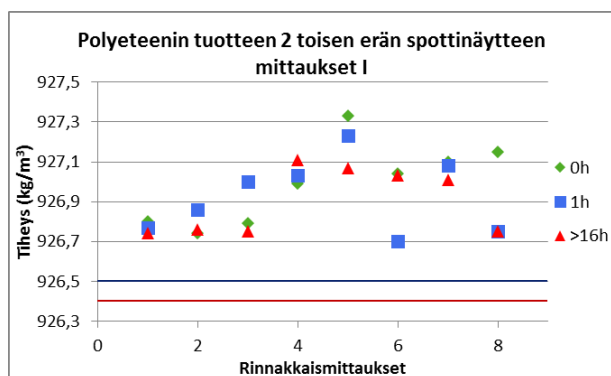
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 1, kolmas erä

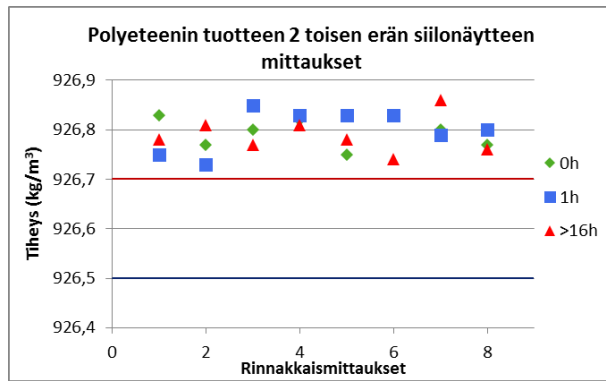
	Spottinäyte			Siilonäyte	
	0h	1h	>16h	1h	1 vk, vanhat näytteet
	923,37	923,4	923,32	923,72	923,8
	923,44	923,34	923,44	923,75	923,89
	923,35	923,32	923,36	923,69	923,85
	923,33	923,47	923,29	923,73	923,89
	923,38	923,28	923,44	923,72	923,94
	923,48	923,4	923,39	923,56	923,9
	923,39	923,39	923,51	923,76	923,95
	923,39	923,4	923,49	923,75	923,72
Keskiarvo	923,39	923,38	923,41	923,71	923,87
Keskihajonta	0,05	0,06	0,08	0,06	0,08
Vaakatiheydet:	pikatiheys	922,9			
	>16 h	923,2		923,2	



Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, toinen erä

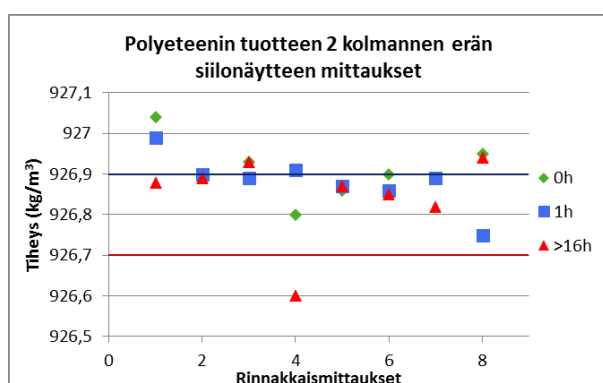
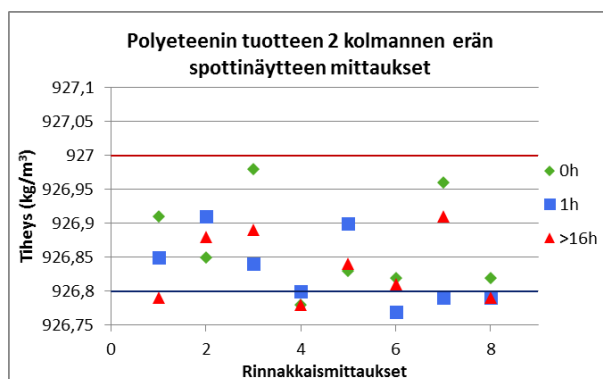
	Spottinäyte					Siilonäyte		
	0h	1h	>16h	1 vk, uusi prässäys 0h	1 vk, vanhat näytteet	0h	1h	>16h
	926,80	926,77	926,74	926,80	926,76	926,83	926,75	926,78
	926,74	926,86	926,76	926,82	926,70	926,77	926,73	926,81
	926,79	927,00	926,75	926,78	926,73	926,80	926,85	926,77
	926,99	927,03	927,11	926,79	927,08	926,82	926,83	926,81
	927,33	927,23	927,07	926,79	926,97	926,75	926,83	926,78
	927,04	926,70	927,03	926,78	927,05	926,83	926,83	926,74
	927,10	927,08	927,01	926,82	926,78	926,80	926,79	926,86
	927,15	926,75	926,75	926,89	927,05	926,77	926,80	926,76
Keskiarvo	926,99	926,93	926,90	926,81	926,89	926,80	926,80	926,79
Keskihajonta	0,21	0,19	0,17	0,04	0,16	0,03	0,04	0,04
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,5				926,5		
	>16 h	926,4				926,7		





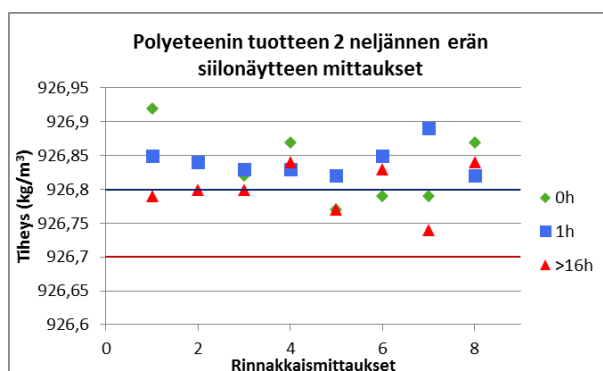
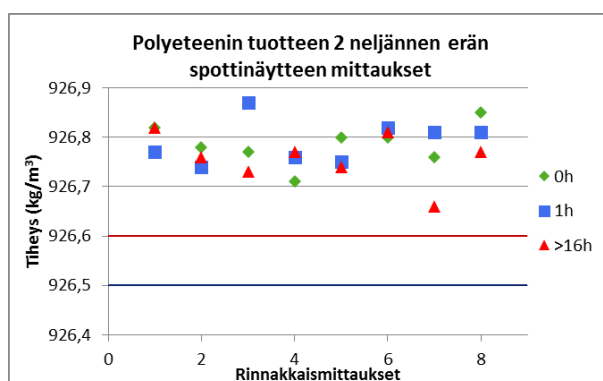
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kolmas erä

	Spottinäyte			Siilonäyte		
	0h	1h	>16h	0h	1h	>16h
	926,91	926,85	926,79	927,04	926,99	926,88
	926,85	926,91	926,88	926,90	926,90	926,89
	926,98	926,84	926,89	926,93	926,89	926,93
	926,78	926,80	926,78	926,80	926,91	926,60
	926,83	926,90	926,84	926,86	926,87	926,87
	926,82	926,77	926,81	926,90	926,86	926,85
	926,96	926,79	926,91	926,89	926,89	926,82
	926,82	926,79	926,79	926,95	926,75	926,94
Keskiarvo	926,87	926,83	926,84	926,91	926,88	926,85
Keskihajonta	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07	0,11
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,8		926,9		
	>16 h	927		926,7		



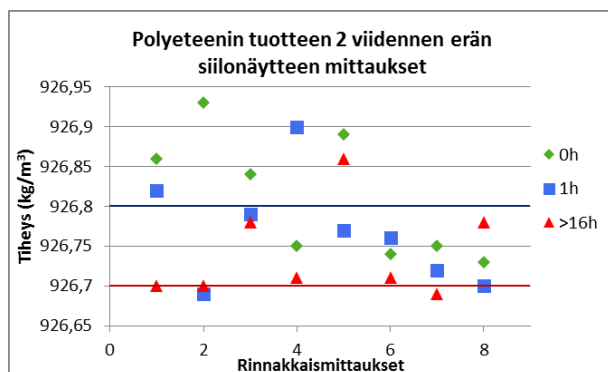
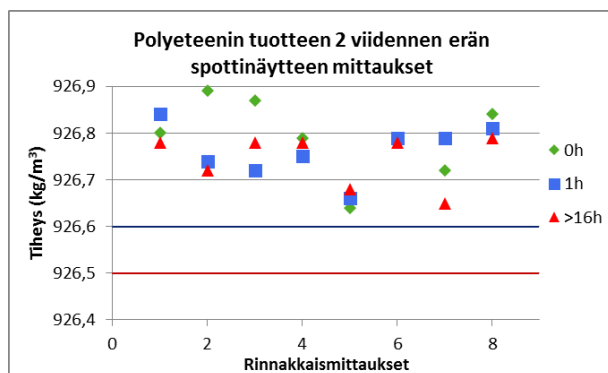
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, neljäs erä

	Spottinäyte			Siilonäyte		
	0h	1h	>16h	0h	1h	>16h
	926,82	926,77	926,82	926,92	926,85	926,79
	926,78	926,74	926,76	926,84	926,84	926,80
	926,77	926,87	926,73	926,82	926,83	926,80
	926,71	926,76	926,77	926,87	926,83	926,84
	926,80	926,75	926,74	926,77	926,82	926,77
	926,80	926,82	926,81	926,79	926,85	926,83
	926,76	926,81	926,66	926,79	926,89	926,74
	926,85	926,81	926,77	926,87	926,82	926,84
Keskiarvo	926,79	926,79	926,76	926,83	926,84	926,80
Keskihajonta	0,04	0,04	0,05	0,05	0,02	0,04
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,5		926,8		
	>16 h	926,6		926,7		



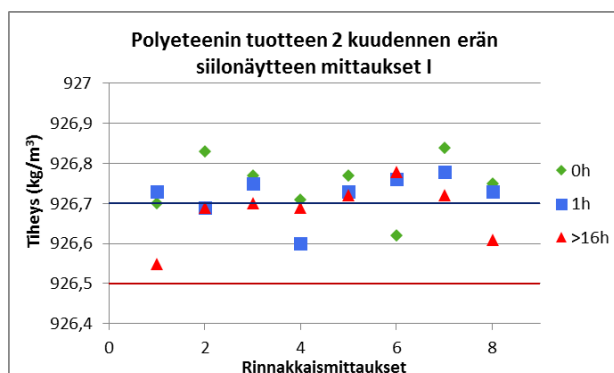
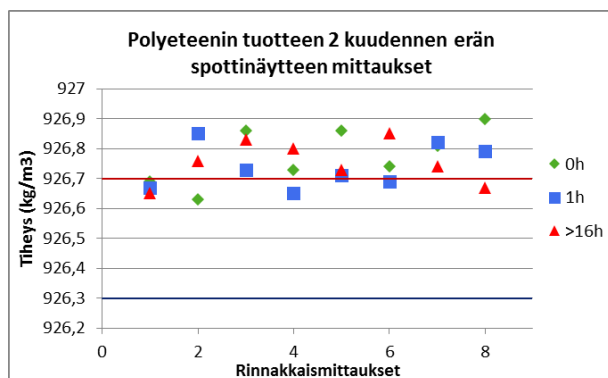
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, viides erä

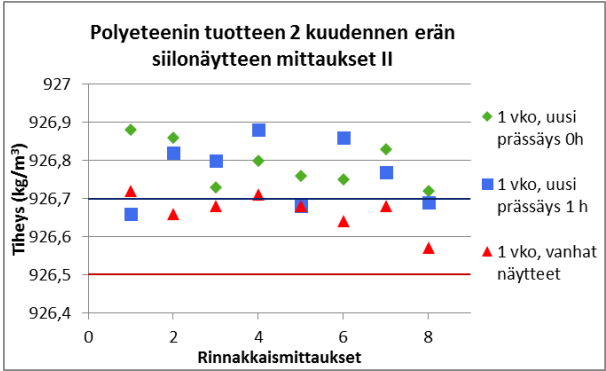
	Spottinäyte			Siilonäyte		
	0h	1h	>16h	0h	1h	>16h
	926,80	926,84	926,78	926,86	926,82	926,70
	926,89	926,74	926,72	926,93	926,69	926,70
	926,87	926,72	926,78	926,84	926,79	926,78
	926,79	926,75	926,78	926,75	926,90	926,71
	926,64	926,66	926,68	926,89	926,77	926,86
	926,78	926,79	926,78	926,74	926,76	926,71
	926,72	926,79	926,65	926,75	926,72	926,69
	926,84	926,81	926,79	926,73	926,70	926,78
Keskiarvo	926,79	926,76	926,75	926,81	926,77	926,74
Keskihajonta	0,08	0,06	0,05	0,08	0,07	0,06
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,6		926,8		
	>16 h	926,5		926,7		



Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kuudes erä

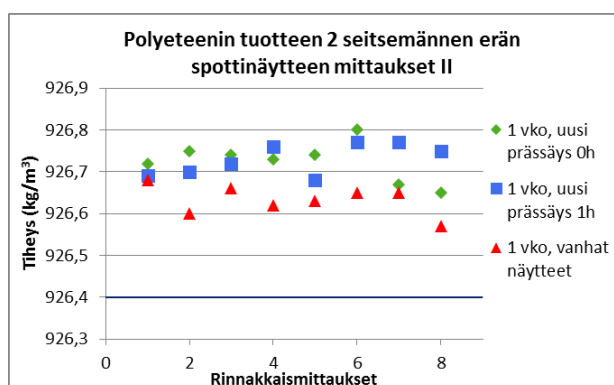
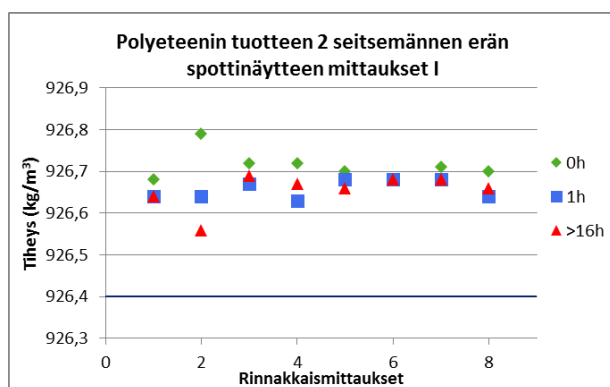
	Spottinäyte			Siilonäyte					
	0h	1h	>16h	0h	1h	>16h	1 vk, uusi prässäys 0h	1 vk, uusi prässäys 1h	1 vk, vanhat näytteet
	926,69	926,67	926,65	926,70	926,73	926,55	926,88	926,66	926,72
	926,63	926,85	926,76	926,83	926,69	926,69	926,86	926,82	926,66
	926,86	926,73	926,83	926,77	926,75	926,70	926,73	926,80	926,68
	926,73	926,65	926,80	926,71	926,60	926,69	926,80	926,88	926,71
	926,86	926,71	926,73	926,77	926,73	926,72	926,76	926,68	926,68
	926,74	926,69	926,85	926,62	926,76	926,78	926,75	926,86	926,64
	926,81	926,82	926,74	926,84	926,78	926,72	926,83	926,77	926,68
	926,90	926,79	926,67	926,75	926,73	926,61	926,72	926,69	926,57
Keskiarvo	926,78	926,74	926,75	926,75	926,72	926,68	926,79	926,77	926,67
Keskihajonta	0,09	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,08	0,05
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,3		926,7					
	>16 h	926,7		926,5					

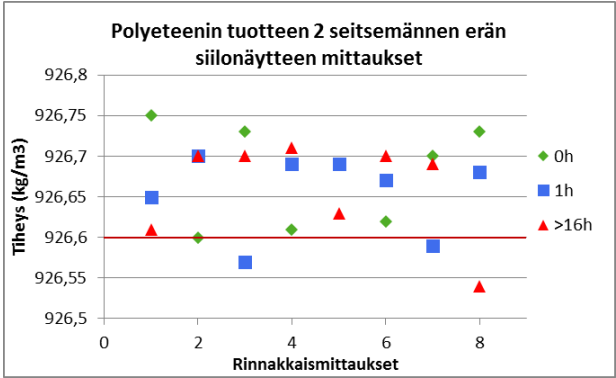




Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, seitsemäs erä

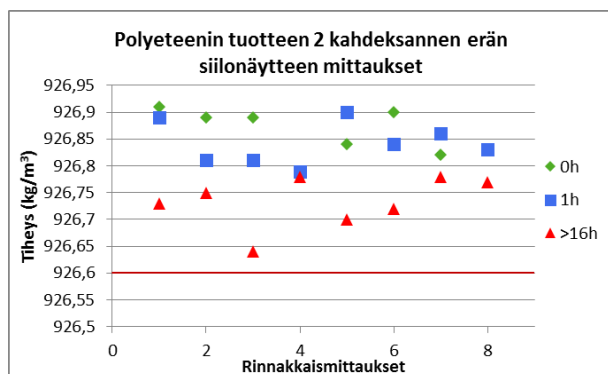
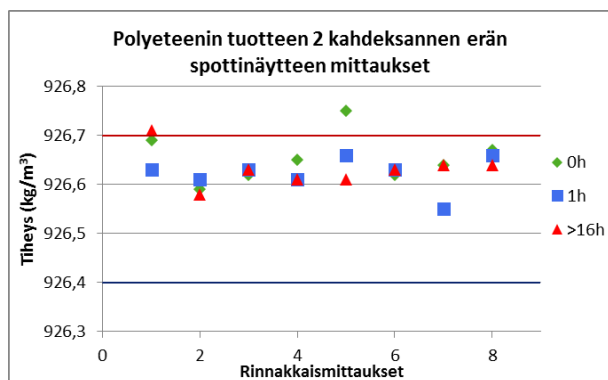
	Spottinäyte						Siilonäyte		
	0h	1h	>16h	1 vk, uusi prässäys 0h	1 vk, uusi prässäys 1h	1 vk, vanhat näytteet	0h	1h	>16h
	926,68	926,64	926,64	926,72	926,69	926,68	926,75	926,65	926,61
	926,79	926,64	926,56	926,75	926,70	926,60	926,60	926,70	926,70
	926,72	926,67	926,69	926,74	926,72	926,66	926,73	926,57	926,70
	926,72	926,63	926,67	926,73	926,76	926,62	926,61	926,69	926,71
	926,70	926,68	926,66	926,74	926,68	926,63	926,69	926,69	926,63
	926,68	926,68	926,68	926,80	926,77	926,65	926,62	926,67	926,70
	926,71	926,68	926,68	926,67	926,77	926,65	926,70	926,59	926,69
	926,70	926,64	926,66	926,65	926,75	926,57	926,73	926,68	926,54
Keskiarvo	926,71	926,66	926,66	926,73	926,73	926,63	926,68	926,66	926,66
Keskihajonta	0,03	0,02	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06
Vaakatiheydet	pikatiheys	926,4					926,6		
	>16 h						926,6		





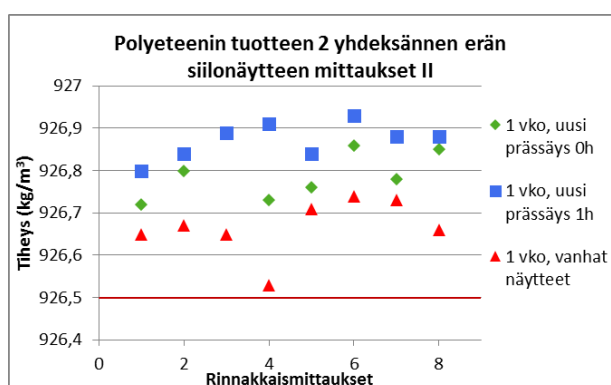
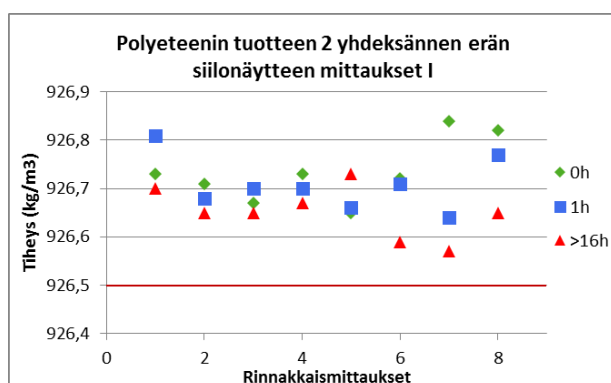
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kahdeksas erä

	Spottinäyte			Siilonäyte		
	0h	1h	>16h	0h	1h	>16h
	926,69	926,63	926,71	926,91	926,89	926,73
	926,59	926,61	926,58	926,89	926,81	926,75
	926,62	926,63	926,63	926,89	926,81	926,64
	926,65	926,61	926,61	926,78	926,79	926,78
	926,75	926,66	926,61	926,84	926,90	926,70
	926,62	926,63	926,63	926,90	926,84	926,72
	926,64	926,55	926,64	926,82	926,86	926,78
	926,67	926,66	926,64	926,83	926,83	926,77
Keskiarvo	926,65	926,62	926,63	926,86	926,84	926,73
Keskihajonta	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,4				
	>16 h	926,7		926,6		



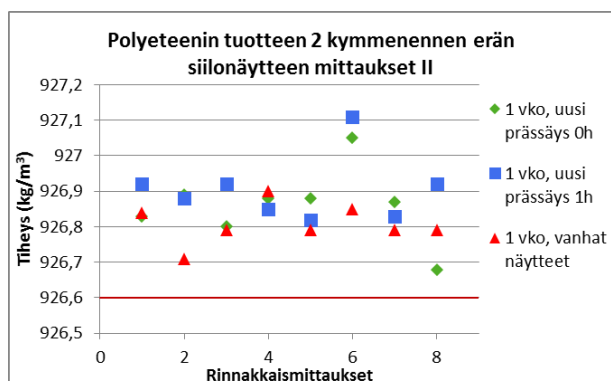
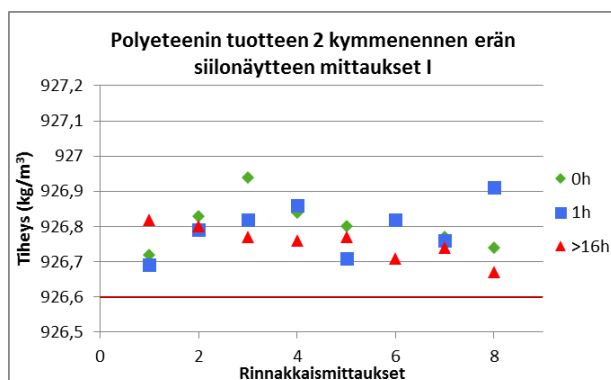
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, yhdeksäs erä

	Siilonäyte					
	0h	1h	>16h	1 vk, uusi prässäys 0h	1vk, uusi prässäys 1h	1 vk, vanhat näytteet
	926,73	926,81	926,70	926,72	926,80	926,65
	926,71	926,68	926,65	926,80	926,84	926,67
	926,67	926,70	926,65	926,89	926,89	926,65
	926,73	926,70	926,67	926,73	926,91	926,53
	926,65	926,66	926,73	926,76	926,84	926,71
	926,72	926,71	926,59	926,86	926,93	926,74
	926,84	926,64	926,57	926,78	926,88	926,73
	926,82	926,77	926,65	926,85	926,88	926,66
	926,73	926,71	926,65	926,80	926,87	926,67
	0,07	0,06	0,05	0,06	0,04	0,07
Vaakatiheydet:	pikatiheys					
	>16 h	926,5				



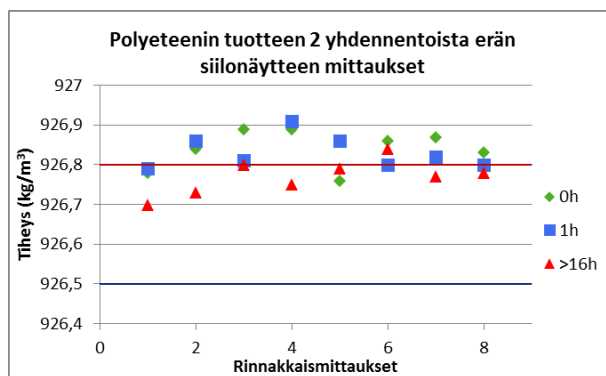
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kymmenes erä

	Siilonäyte					
	0h	1h	>16h	1vk, uusi prässäys 0h	1vk, uusi prässäys 1h	1 vk, vanhat näytteet
	926,72	926,69	926,82	926,83	926,92	926,84
	926,83	926,79	926,80	926,89	926,88	926,71
	926,94	926,82	926,77	926,80	926,92	926,79
	926,84	926,86	926,76	926,88	926,85	926,90
	926,80	926,71	926,77	926,88	926,82	926,79
	926,82	926,82	926,71	927,05	927,11	926,85
	926,77	926,76	926,74	926,87	926,83	926,79
	926,74	926,91	926,67	926,68	926,92	926,79
Keskiarvo	926,81	926,80	926,76	926,86	926,91	926,81
Keskihajonta	0,07	0,07	0,05	0,10	0,09	0,06
Vaakatiheydet:	pikatiheys					
	>16 h	926,6				



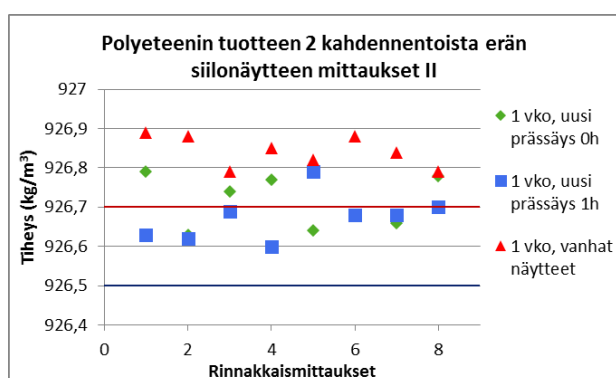
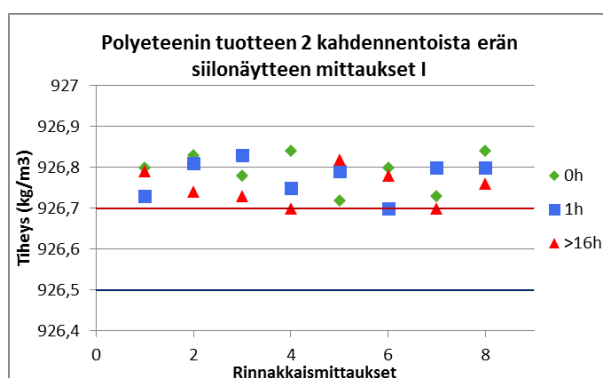
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, yhdestoista erä

	Siilonäyte		
	0h	1h	>16h
	926,78	926,79	926,70
	926,84	926,86	926,73
	926,89	926,81	926,80
	926,89	926,91	926,75
	926,76	926,86	926,79
	926,86	926,80	926,84
	926,87	926,82	926,77
	926,83	926,80	926,78
Keskiarvo	926,84	926,83	926,77
Keskihajonta	0,05	0,04	0,04
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,5	
	16 h	926,8	



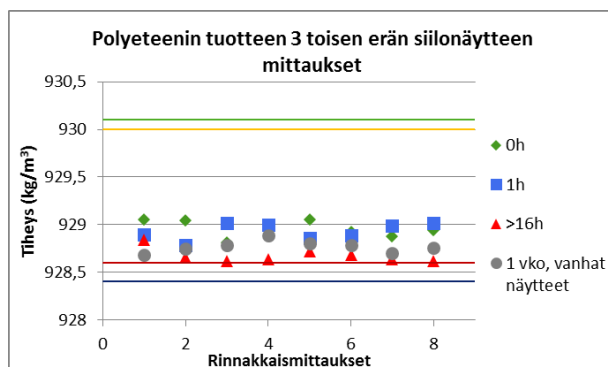
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 2, kahdestoista erä

	Siilonäyte					
	0h	1h	>16h	1vk, uusi prässäys 0h	1vk, uusi prässäys 1h	1 vk, vanhat näytteet
	926,80	926,73	926,79	926,79	926,63	926,89
	926,83	926,81	926,74	926,63	926,62	926,88
	926,78	926,83	926,73	926,74	926,69	926,79
	926,84	926,75	926,70	926,77	926,60	926,85
	926,72	926,79	926,82	926,64	926,79	926,82
	926,80	926,70	926,78	926,68	926,68	926,88
	926,73	926,80	926,70	926,66	926,68	926,84
	926,84	926,80	926,76	926,78	926,70	926,79
Keskiarvo	926,79	926,78	926,75	926,71	926,67	926,84
Keskihajonta	0,05	0,04	0,04	0,07	0,06	0,04
Vaakatiheydet:	pikatiheys	926,5				
	>16 h	926,7				



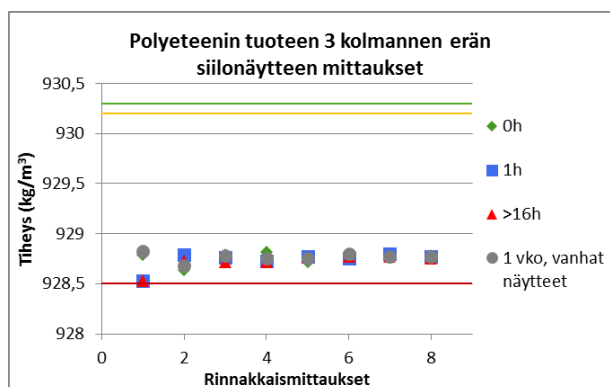
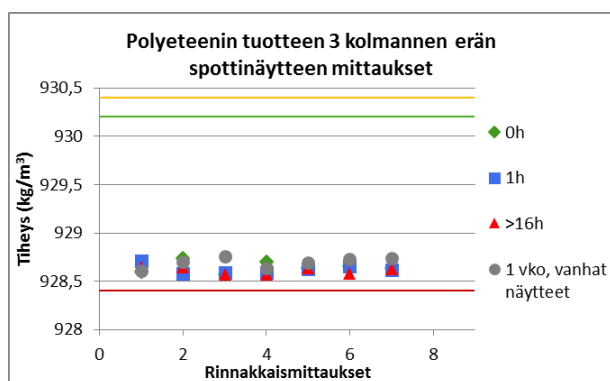
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, toinen erä

	Siilonäyte			
	0h	1h	>16h	1 vk, vanhat näytteet
	929,05	928,90	928,84	928,68
	929,04	928,78	928,65	928,75
	928,81	929,02	928,62	928,78
	928,95	929,00	928,64	928,89
	929,05	928,86	928,72	928,80
	928,92	928,89	928,68	928,78
	928,88	928,99	928,64	928,70
	928,94	929,02	928,62	928,76
Keskiarvo	928,96	928,93	928,68	928,77
Keskihajonta	0,09	0,09	0,07	0,06
		normaali- prässäys	vanhennus- prässäys	
Vaakatiheydet:	pikatiheys	928,4	930,1	
	>16h	928,6	930,0	



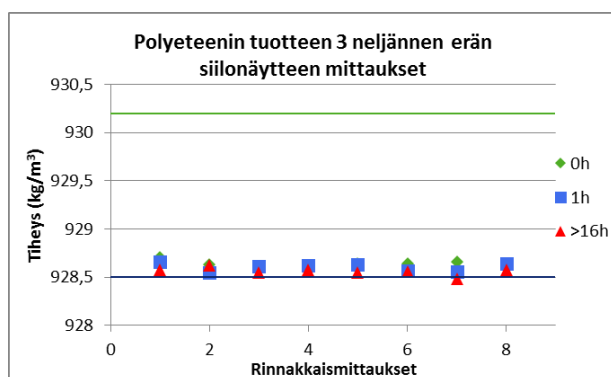
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, kolmas erä

	Spottinäyte				Siilonäyte			
	0h	1h	>16h	1 vk, vanhat näytteet	0h	1h	>16h	1 vk, vanhat näytteet
	928,60	928,71	928,65	928,61	928,79	928,53	928,53	928,83
	928,74	928,58	928,65	928,70	928,64	928,79	928,73	928,68
	928,57	928,59	928,57	928,76	928,79	928,76	928,72	928,78
	928,70	928,59	928,57	928,64	928,82	928,73	928,72	928,75
	928,64	928,63	928,64	928,69	928,72	928,77	928,76	928,75
	928,66	928,66	928,58	928,73	928,80	928,75	928,77	928,80
	928,64	928,62	928,63	928,74	928,79	928,80	928,77	928,77
					928,78	928,77	928,75	928,77
Keskiarvo	928,65	928,63	928,61	928,70	928,77	928,74	928,72	928,77
Keskihajonta	0,06	0,05	0,04	0,05	0,06	0,09	0,08	0,04
		normaali-prässäys	vanhennus-prässäys		normaali-prässäys	vanhennus-prässäys		
Vaakatiheydet:	pikatiheys	928,4	930,2		928,5	930,3		
	>16 h	928,4	930,4		928,5	930,2		



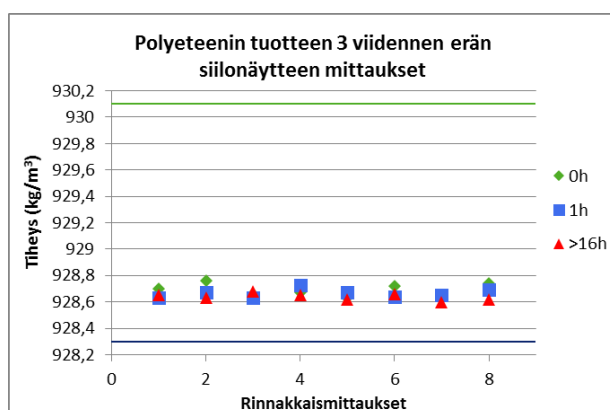
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, neljäs erä

	Siilonäyte		
	0h	1h	>16h
	928,71	928,66	928,58
	928,63	928,55	928,62
	928,57	928,61	928,55
	928,59	928,62	928,58
	928,64	928,63	928,55
	928,64	928,57	928,56
	928,66	928,56	928,48
	928,62	928,64	928,58
Keskiarvo	928,63	928,61	928,56
Keskihajonta	0,04	0,04	0,04
		normaali- prässäys	vanhennus- prässäys
Vaakatiheydet:	pikatiheys >16 h	928,5	930,2



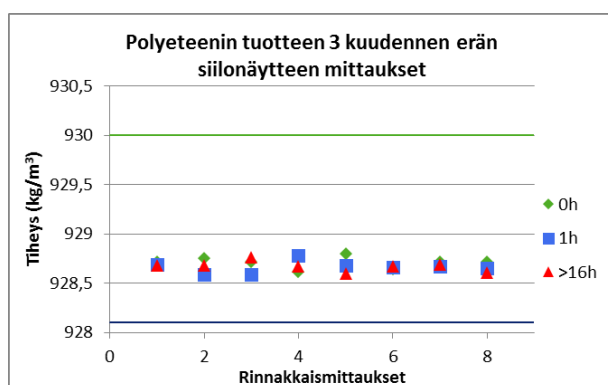
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, viides erä

	Siilonäyte		
	0h	1h	>16h
	928,70	928,63	928,65
	928,76	928,67	928,63
	928,66	928,63	928,68
	928,67	928,73	928,65
	928,63	928,67	928,62
	928,72	928,64	928,66
	928,65	928,65	928,60
	928,74	928,69	928,62
Keskiarvo	928,69	928,66	928,64
Keskihajonta	0,05	0,03	0,03
		normaali- prässäys	vanhennus- prässäys
Vaakatiheydet:	pikatiheys >16 h	928,3	930,1



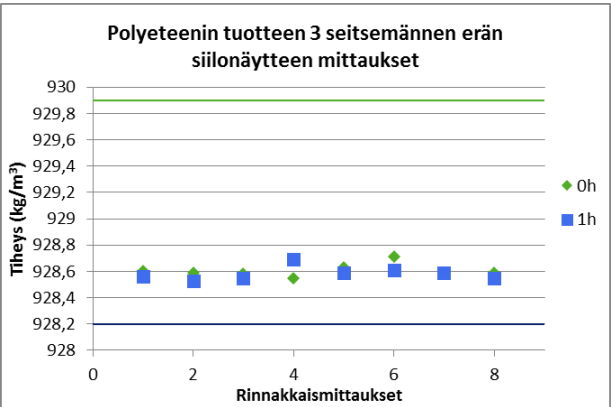
Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, kuudes erä

	Siilonäyte		
	0h	1h	>16h
	928,72	928,69	928,68
	928,75	928,59	928,68
	928,72	928,59	928,76
	928,62	928,78	928,67
	928,80	928,68	928,60
	928,64	928,66	928,67
	928,72	928,67	928,69
	928,72	928,65	928,61
Keskiarvo	928,71	928,66	928,67
Keskihajonta	0,06	0,06	0,05
		normaali- prässäys	vanhennus- prässäys
Vaakatiheydet:	pikatiheys	928,1	930
	>16 h		



Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, seitsemäs erä

	Siilonäyte		
	0h	1h	
	928,60	928,56	
	928,59	928,53	
	928,58	928,55	
	928,55	928,69	
	928,63	928,59	
	928,71	928,61	
	928,59	928,59	
	928,59	928,55	
Keskiarvo	928,61	928,58	
Keskihajonta	0,05	0,05	
		normaali- prässäys	vanhennus- prässäys
Vaakatiheydet:	pikatiheys	928,2	929,9
	>16 h		



Polyeteenituotteiden toimivuuden testaus tuote 3, kahdeksas erä

	Siilonäyte		
	0h	1h	
	928,64	928,62	
	928,51	928,49	
	928,59	928,56	
	928,58	928,51	
	928,69	928,57	
	928,66	928,67	
	928,59	928,61	
	928,51	928,63	
Keskiarvo	928,60	928,58	
Keskihajonta	0,07	0,06	
		normaali- prässäys	vanhennus- prässäys
Vaakatiheydet:	pikatiheys	927,8	930,1
	>16 h		

